



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 42 845 A 1**

②① Aktenzeichen: 198 42 845.6  
②② Anmeldetag: 18. 9. 98  
④③ Offenlegungstag: 1. 4. 99

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 K 3/00**  
C 08 L 23/06  
C 08 L 23/08  
C 08 L 23/12  
C 08 L 23/16  
C 08 J 7/16  
// (C08L 23/06,71:12)  
(C08L 27/06,27:16)  
(C08L 69/00,33:12)

DE 198 42 845 A 1

③⑩ Unionspriorität:

273522/97	18. 09. 97	JP
278144/97	24. 09. 97	JP
287960/97	03. 10. 97	JP

⑦① Anmelder:

Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi,  
JP

⑦④ Vertreter:

Blumbach, Kramer & Partner GbR, 81245 München

⑦② Erfinder:

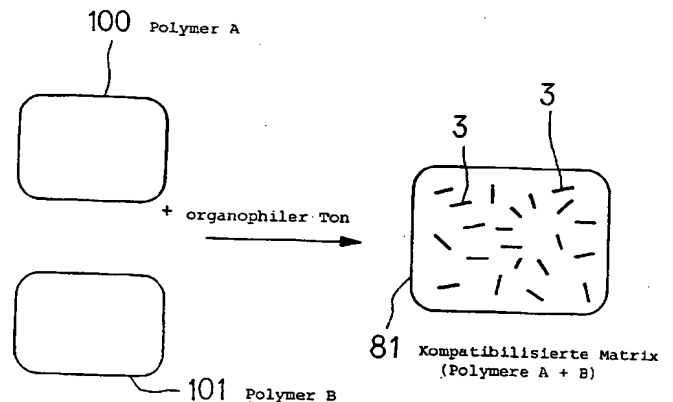
Hasegawa, Naoki, Aichi, JP; Okamoto, Hiroataka,  
Aichi, JP; Kawasumi, Masaya, Aichi, JP; Usuki,  
Arimitsu, Aichi, JP; Okada, Akane, Aichi, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Harz-Verbundstoff

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft einen Harz-Verbundstoff, der leicht zu einem Verbundstoff verarbeitet werden kann und einen weiten Anwendungsbereich hat und dessen physikalische Eigenschaften in passender Weise gesteuert werden können. Der Harz-Verbundstoff gemäß der Erfindung ist ein Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton und ein Polymer umfaßt, worin (a) das Polymer zwei oder mehrere Polymere umfaßt, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe aufweist; oder (b) das Polymer ein Copolymer umfaßt, das eine funktionelle Gruppe aufweist.



DE 198 42 845 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Harz-Verbundstoff mit verbesserten Eigenschaften wie beispielsweise einem verbesserten Elastizitätsmodul

Es wurden Versuche unternommen, einem organischen Polymer-Material einen Ton zuzusetzen und zuzumischen, um dessen mechanische Eigenschaften zu verbessern. Beispielsweise wurden Verfahren zum Dispergieren von Ton in Nylon-Polymeren, Vinyl-Polymeren, einem wärmehärtenden Polymer wie beispielsweise einem Epoxy-Harz oder in Kautschuken offenbart (japanische offengelegte Patentveröffentlichungen Nr. 62-74,957 und Nr. 1-198,645; E.P. Giannelis et al., Chem. Mater. 5 (1993), 1694-1696; usw.). In diesen Dokumenten wurden die folgenden Verfahrensweisen zum Dispergieren des Tons angewendet: Der Ton wurde mit einem organischen Material verträglich bzw. kompatibel gemacht, indem man ein organisches Onium-Ion zum Starten der Polymerisation eines Monomers zwischen den Schichten des Tons verwendete; der Ton wurde mit Wachstums-Keimen versetzt; und es wurde ein polymerisiertes Material in die Zwischenschicht-Abschnitte des Tons eingefügt, indem man die Materialien zusammen knetete.

Ein Ton-Verbundstoff, der nach einem der herkömmlichen Verfahren erhalten wurde, die vorstehend angegeben wurden, wies jedoch den Nachteil einer schlechten Affinität des Tons zu einem nicht-polaren Polymer auf. Dementsprechend ließ sich ein nicht-polares Polymer nicht in einfacher Weise zwischen die Tonschichten einführen, um den Schichtenabstand aufzuweiten. Daher war es schwierig, den Ton einheitlich in dem gesamten nicht-polaren Polymer zu dispergieren.

Darüber hinaus wird selbst dann, wenn Polymere wie beispielsweise Polystyrol in den Raum zwischen die Tonschichten eingelagert werden, nur eine einzelne Schicht eingelagert, so daß das Ausmaß des interlaminaeren Quellens beschränkt ist.

Um diese Probleme zu überwinden, wurden – wie in Fig. 9 gezeigt – bereits früher vorgeschlagen, einen Ton 7 mittels eines organischen Onium-Ions 6 in einen organophilen Ton 3 umzuwandeln. Dieser wird dann in Gast-Molekülen 91 dispergiert, die polare Gruppen 910 aufweisen (japanische offengelegte Patentveröffentlichung Nr. 8-333,114).

Die vorliegende Erfindung schafft einen Harz-Verbundstoff, der leicht zu einem Verbundstoff verarbeitet werden kann und einen weiten Anwendungsbereich aufweist und dessen physikalische Eigenschaften in passender Weise gesteuert werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton und Polymere umfaßt, worin

(a) das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet wird, worin wenigstens eines eine funktionelle Gruppe aufweist; oder

(b) das Polymer aus einem Copolymer gebildet ist, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt das Polymer eine funktionelle Gruppe, die eine hohe Affinität für einen organophilen Ton aufweist. Da die funktionelle Gruppe mit dem organophilen Ton in Wechselwirkung tritt, wird der organophile Ton auf molekularer Ebene in dem Polymer, das funktionelle Gruppen aufweist, dispergiert. So können die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs verbessert werden.

Der erste Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß das Polymer zwei oder mehrere Polymere um-

faßt, von denen wenigstens eines eine funktionelle Gruppe aufweist.

Vorzugsweise wird das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet, und wenigstens eines von ihnen umfaßt eine funktionelle Gruppe.

Diese funktionelle Gruppe tritt in Wechselwirkung mit dem hydrophilen organophilen Ton, so daß der organophile Ton auf molekularer Ebene in dem Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, dispergiert wird.

Das Schlüssel-Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß der Dispersionszustand des organophilen Tons in Abhängigkeit davon schwankt, ob die beiden oder ob mehrere Polymere miteinander verträglich oder unverträglich sind.

Wenn die beiden oder mehrere Polymere miteinander verträglich sind, bilden ein Polymer A 100 und ein Polymer B 101 eine kompatibilisierte Matrix 81, wie dies in den Fig. 1A und 1B gezeigt ist. In der kompatibilisierten Matrix 81 weist wenigstens ein Polymer eine funktionelle Gruppe auf. Aufgrund dieser Struktur tritt die funktionelle Gruppe mit einem hydrophilen organophilen Ton 3 in Wechselwirkung, so daß der organophile Ton 3 auf molekularer Ebene einheitlich in der kompatibilisierten Matrix 81 dispergiert wird.

Wenn andererseits die zwei oder mehreren Polymere unverträglich miteinander sind, sammeln sich Moleküle des Polymers A, während sich Moleküle des Polymers B unabhängig davon sammeln, so daß ein Polymer A 103 eine Matrix 821 bildet und ein weiteres Polymer B 104 eine Micelle 822 in der Matrix 821 bildet, wie dies in Fig. 2A gezeigt ist. Auf diese Weise wird eine unverträgliche bzw. inkompatibilisierte Matrix 82 gebildet, die zwei oder mehrere miteinander unverträgliche Polymere umfaßt. Der so gebildete Zustand kann einer aus einem See und Inseln bestehenden Struktur ähnlich angesehen werden, die einen See (Matrix) und Inseln (Micellen) umfaßt, die darin schwimmen.

Wenigstens ein Polymer, das aus den Polymeren gewählt ist, d. h. ein Polymer, das als Matrix dient, und ein Polymer, das zur Micellen-Bildung in der inkompatibilisierten Matrix dient, weist eine funktionelle Gruppe auf, die eine hohe Affinität zu dem organophilen Ton hat. Diese funktionelle Gruppe tritt mit dem organophilen Ton in Wechselwirkung, so daß der organophile Ton auf molekularer Ebene in dem Polymer, das die funktionelle Gruppe aufweist, dispergiert wird.

Wenn nämlich das Polymer A 103, das die Matrix 821 in der inkompatibilisierten Matrix 82 bildet, eine funktionelle Gruppe aufweist, wie dies in Fig. 2B gezeigt ist, wird der organophile Ton 3 in der Matrix 821 dispergiert.

Wenn das Polymer A 103, das die Matrix 821 bildet, und das Polymer B 104, das die Micelle 822 bildet, jeweils eine funktionelle Gruppe aufweisen, wie dies in Fig. 2C gezeigt ist, wird der organophile Ton in der Matrix 821 wie auch in der Micelle 822 dispergiert.

Wenn das Polymer B 104, das die Micelle 822 in der inkompatibilisierten Matrix 82 bildet, eine funktionelle Gruppe aufweist, wie dies in Fig. 2D gezeigt ist, wird der organophile Ton 3 in der Micelle 822 dispergiert.

Wie oben angegeben, schwankt der Zustand (oder die Morphologie) der Dispersion des organophilen Tons in Abhängigkeit davon, ob die zwei oder mehreren Polymere miteinander verträglich oder unverträglich sind und – im letztgenannten Fall – weiter in Abhängigkeit davon, ob das Polymer, das als Matrix dient, eine funktionelle Gruppe aufweist oder das Polymer, das als Micelle dient, eine funktionelle Gruppe aufweist. Dementsprechend beeinflußt ein derartiger Unterschied des Dispersionszustandes signifikant die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs.

Der zweite Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht

darin, daß das Polymer, das aus einem Copolymer gebildet ist, eine funktionelle Gruppe aufweist.

Vorzugsweise ist das Polymer aus einem Copolymer gebildet, das eine funktionelle Gruppe aufweist. Der Begriff "Copolymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist", wie er in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, bedeutet ein Copolymer, das aus einem Monomer besteht, das eine funktionelle Gruppe aufweist, und aus einem Monomer besteht, das mit dem Monomer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, copolymerisierbar ist.

Dementsprechend weist der Harz-Verbundstoff gemäß der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auf, beispielsweise einen exzellenten Elastizitätsmodul und insbesondere eine exzellente mechanische Festigkeit. Außerdem weist das Polymer ausgezeichnete Gasperr-Eigenschaften auf. Es wird davon ausgegangen, daß diese exzellenten Eigenschaften durch den folgenden Mechanismus zustande gebracht werden, ohne jedoch auf diesen beschränkt zu sein.

Wie in Fig. 3 gezeigt, weist ein Copolymer 1 eine funktionelle Gruppe 10 auf. Aufgrund dieser Struktur gehen die funktionelle Gruppe 10 und der organophile Ton 3 eine Wechselwirkung miteinander ein. Diese macht es möglich, daß das Copolymer 1 in die Schichten des organophilen Tons 3, der eine Mehrschichten-Struktur aufweist, eingelagert wird, so daß der organophile Ton 3 in dem Copolymer 1 auf molekularer Ebene dispergiert wird. Als Ergebnis dessen wird die Molekülbewegung des Copolymers durch den organophilen Ton behindert, wodurch ein Harz-Verbundstoff hergestellt wird, der ausgezeichnete mechanische Eigenschaften aufweist.

Da außerdem der organophile Ton in der aus dem Copolymer bestehenden Matrix fein dispergiert ist, hat der Harz-Verbundstoff ausgezeichnete Gasperr-Eigenschaften.

Aufgrund der vorliegenden Erfindung ist es möglich, einen Harz-Verbundstoff zu schaffen, der leicht zu einem Verbundstoff verarbeitet werden kann und einen weiten Anwendungsbereich aufweist. Außerdem können dessen physikalische Eigenschaften in passender Weise gesteuert werden.

Die Erfindung wird nachfolgend weiter anhand der Zeichnungen im Detail erläutert. Es zeigen:

Fig. 1A eine erläuternde Ansicht der miteinander verträglichen Polymere A und B gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 1B eine erläuternde Ansicht des Dispersionszustandes eines organophilen Tons in einer verträglichen bzw. kompatiblen Matrix gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2A eine erläuternde Ansicht von nicht miteinander verträglichen bzw. inkompatiblen Polymeren A und B gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2B bis 2D erläuternde Ansichten, die den Dispersionszustand eines organophilen Tons in einer inkompatibilisierten Matrix gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen;

Fig. 3 eine erläuternde Ansicht, die einen Harz-Verbundstoff zeigt, der ein Polymer umfaßt, das aus einem Copolymer mit einer funktionellen Gruppe gebildet ist, in dem ein organophiler Ton gemäß der vorliegenden Erfindung dispergiert ist;

die Fig. 4A bis 4C erläuternde Ansichten eines Copolymers;

Fig. 5A eine erläuternde Ansicht eines Polymers vor einer Modifikation gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 5B eine erläuternde Ansicht eines modifizierten Polymers gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 6 eine erläuternde Ansicht eines organophilen Tons gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 7 eine Mikrophotographie (Vergrößerung 30 000) ei-

ner Zusammensetzung des Harz-Verbundstoffs, die den Dispersionszustand des organophilen Tons in der inkompatibilisierten Matrix gemäß Beispiel 2 der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 8 eine erläuternde Ansicht eines Verfahrens zur Herstellung eines Harz-Verbundstoffs gemäß Beispiel 7 der vorliegenden Erfindung; und

Fig. 9 eine erläuternde Ansicht eines Harz-Verbundstoffs gemäß dem herkömmlichen Stand der Technik.

Die Erfindung wird nachfolgend weiter beschrieben, wobei auch Bezug auf spezielle Ausführungsformen genommen wird. Diese sollten jedoch nicht als beschränkend verstanden werden, sondern lediglich als die Erfindung erläuternd.

Fall, in dem das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet wird, bei denen eines eine funktionelle Gruppe umfaßt:

#### Polymer

Beispiele des Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, schließen ein Copolymer mit einer funktionellen Gruppe und ein modifiziertes Polymer ein, das eine funktionelle Gruppe aufweist, die in dieses auf dem Weg einer Modifikation eingeführt wird.

Zuerst wird nachfolgend ein Copolymer beschrieben, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt, bedeutet ein Copolymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, ein Copolymer, das aus einem funktionalen Monomer 11, das eine funktionelle Gruppe 10 aufweist, und einem Monomer 12 besteht, das mit dem funktionalen Monomer 11 copolymerisierbar ist.

Die Art des Copolymers, im Hinblick auf die Verteilung des funktionalen Monomers in dem Copolymer, ist nicht in besonderer Weise beschränkt. Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt ist, kann das Copolymer ein statistisches Copolymer sein (Fig. 4A), in dem die funktionalen Monomere 11 statistisch in dem Copolymer verteilt sind, oder das Copolymer kann ein alternierendes Copolymer sein (Fig. 4C), in dem funktionale Monomere und ein damit copolymerisierbares Monomer abwechselnd miteinander verbunden sind. Außerdem können Sequenzen einer Mehrzahl der funktionalen Monomere 11 in dem Copolymer verteilt sein, wie dies in Fig. 4B gezeigt ist. Allgemein nähert sich in dem Maße, wie die Menge der funktionalen Monomere in dem Copolymer ansteigt, der Charakter des Copolymers notwendigerweise einem Block-Copolymer. Außerdem kann das Copolymer durch Verwendung eines Monomers, das zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen aufweist, verzweigt sein.

Die funktionelle Gruppe, die eingeführt wird, ist nicht in besonderer Weise begrenzt, solange sie in die Tonschichten eingelagert werden kann. Ob eine funktionelle Gruppe in die Tonschichten eingelagert wird oder nicht, kann anhand einer Verfahrensweise beurteilt werden, die die Schritte umfaßt, daß man ein funktionales Monomer, das die funktionelle Gruppe aufweist, mit einem organophilen Ton mischt und danach den Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons durch Röntgenbeugung mißt. Wenn eine Einlagerung stattgefunden hat, ist der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons aufgeweitet.

Einige bevorzugte Beispiele der funktionellen Gruppen, die eingelagert werden können, schließen ein: Funktionelle Gruppen wie beispielsweise Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen.

Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen, Imid-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatische Ringe wie z. B. Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe, Pyrrol-Ringe, Furan-Ringe und Thiophen-Ringe.

Das funktionale Monomer ist nicht in besonderer Weise beschränkt, solange es ein polymerisierbares Monomer ist, das eine funktionelle Gruppe aufweist. Eine oder mehrere funktionelle Gruppen sind in dem Monomer zugegen. Wenn zwei oder mehr funktionelle Gruppen zugegen sind, können die funktionellen Gruppen gleich oder verschieden sein. Beispiele des Monomers, das eine derartige funktionelle Gruppe aufweist, schließen Acryl-Monomere wie beispielsweise Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat und Propyl-(meth-)acrylat, Aryl-Amide wie beispielsweise (Meth-) Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid und Ethyl-(meth-)acrylamid, Verbindungen, die ungesättigte Kohlenstoffatome aufweisen wie beispielsweise (Meth-) Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleinid, und Monomere ein, die aromatische Ringe aufweisen, beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe und Thiophen-Ringe. Beispiele sind Styrol, Vinylpyridin und Vinylthiophen.

Das funktionale Monomer kann ein Monomer sein, das zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen (z. B. Vinyl-Gruppen) in einem Molekül aufweist.

Beispiele des Monomers, das mit dem funktionalen Monomer copolymerisierbar ist, schließen ein: Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die eine Doppelbindung aufweisen, wie z. B. Ethylen, Propylen, Buten und Penten; Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die eine Dreifach-Bindung aufweisen, wie beispielsweise Acetylen und Propin; und Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die zwei oder mehrere konjugierte ungesättigte Bindungen aufweisen, wie beispielsweise Butadien und Isopren. Eine verzweigte Struktur oder eine Ringstruktur kann in der Kohlenwasserstoff-Kette dieser Verbindungen zugegen sein.

Abhängig von der Kombination mit dem funktionalen Monomer können die oben aufgezählten Monomere Acryl-Monomere wie beispielsweise Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat und Propyl-(meth-)acrylat, Acrylamide wie beispielsweise (Meth-) Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid und Ethyl-(meth-)acrylamid und Monomere sein, die einen aromatischen Ring aufweisen, wie z. B. Styrol und Methylstyrol. Der aromatische Ring kann eine Substituenten-Gruppe aufweisen, wie im Fall von Methylstyrol. Außerdem kann das Monomer zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen in einem Molekül aufweisen.

Ob das Monomer ein Monomer mit einer funktionellen Gruppe oder ein Monomer ist, das mit dem eine funktionelle Gruppe aufweisenden Monomer copolymerisierbar ist, wird relativ bestimmt. Das Monomer mit der funktionellen Gruppe bedeutet ein Monomer, dessen Wechselwirkung mit den Tonschichten größer ist als diejenige mit dem Monomer. Beispielsweise wird im Fall eines Ethylen-Styrol-Copolymers Styrol, das eine größere Wechselwirkung mit den Tonschichten zeigt, das Monomer mit einer funktionellen Gruppe. Im Fall eines Styrol-Vinylloxazolin-Copolymers wird Vinylloxazolin, das eine größere Wechselwirkung zeigt, das Monomer mit der funktionellen Gruppe. Dementsprechend zeigt ein Monomer-Teil mit einer funktionellen Gruppe, der aus einem Monomer mit einer funktionellen Gruppe in einem Copolymer besteht, eine stärkere Wechselwirkung mit den Tonschichten als andere Teile des Copolymers.

Als nächstes wird nachfolgend das modifizierte Polymer beschrieben.

Unter dem Begriff "modifiziertes Polymer" wird ein Polymer verstanden, das durch die Modifikation eines Polymers 102 gemäß Fig. 5A erhalten wird, so daß eine funktionelle

Gruppe 10 in eine Seitenkette oder in die Hauptkette eingeführt wird, wie dies in Fig. 5B gezeigt ist. Beispiele des Polymers schließen ein: Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polypenten, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Buten-Copolymere, Polybutadien, Polyisopren, hydriertes Polybutadien, hydriertes Polyisopren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Ethylen-Buten-Dien-Copolymere, Butyl-Kautschuk, Polystyrol, Styrol-Butadien-Copolymere, Copolymere aus Styrol und hydriertem Butadien, Polyamide, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Polyphenylenether, Polyphenylensulfide, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyarylate, Polymethylpenten, Polyphthalimid, Polyethernitril, Polybenzimidazol, Polycarbodiimid, Polytetrafluorethylen, Fluor-Harze, Polyamidimide, Polyetherimide, Flüssigkristall-Polymere, Epoxy-Harze, Melamin-Harze, Harnstoff-Harze, Diallylphthalat-Harze, Phenol-Harze, Polysilane, Polysiloxane, Silicon-Harze und Urethan-Harze.

Die funktionelle Gruppe, die durch die Modifikation eingeführt wird, ist nicht in besonderer Weise beschränkt, soweit dadurch das Polymer zwischen die Tonschichten eingelagert werden kann. Ob eine funktionelle Gruppe zwischen die Tonschichten eingelagert wird oder nicht, kann anhand einer Verfahrensweise beurteilt werden, die die Schritte des Mischens einer Verbindung, die die funktionelle Gruppe aufweist, mit einem organophilen Ton und das anschließende Messen des Zwischenschicht-Abstands des organophilen Tons durch Röntgenbeugung umfaßt. Wenn eine Einlagerung stattgefunden hat, ist der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons aufgeweitet.

Einige bevorzugte, nicht-beschränkende Beispiele der funktionellen Gruppe schließen funktionelle Gruppen wie Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatische Ringe wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe, Pyrrol-Ringe, Furan-Ringe und Thiophen-Ringe ein. Aufgrund des Vorhandenseins einer derartigen funktionellen Gruppe wird die Dispergierbarkeit des organophilen Tons in dem modifizierten Polymer weiter verbessert.

Im Fall eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe wie beispielsweise eine Polystyrol-Gruppe aufweist, ist die funktionelle Gruppe, die zur Modifikation eingeführt werden soll, vorzugsweise eine funktionelle Gruppe, die eine stärkere Wechselwirkung mit den Schichten des Tons aufweist.

Als nächstes wird die Verwendung einer Kombination aus zwei oder mehreren Polymeren nachfolgend unter Bezugnahme auf den Fall erklärt, in dem die Polymere miteinander verträglich sind, und unter Bezugnahme auf den Fall, in dem die Polymere nicht miteinander verträglich sind.

(a) Fall, in dem Polymere miteinander verträglich sind

Die zwei oder mehreren Polymere sind nicht in besonderer Weise beschränkt, soweit die Polymere miteinander verträglich sind. Beispielsweise sind die folgenden Kombinationen möglich:

Zum einen ist die Struktur der Hauptkette eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, vorzugsweise identisch oder ähnlich derjenigen des anderen Polymers, das mit dem erstgenannten kombiniert werden soll. Wenn diese Bedingung eingehalten wird, sind die beiden oder mehreren Polymere miteinander verträglich. Eine spezielle Kombination umfaßt jedes der vorstehend beschriebenen modifizier-

ten Polymere und das entsprechende Polymer vor der Modifikation. Jedoch muß dabei vorsichtig vorgegangen werden, da ein modifiziertes Polymer und das entsprechende Polymer vor der Modifikation nicht miteinander verträglich sein können, wenn der Modifikationsgrad übermäßig stark ist. Da der Modifikationsgrad des modifizierten Polymers in Abhängigkeit von der Art des Polymers schwankt, kann dies nicht speziell angegeben werden.

Einige veranschaulichende, nicht-beschränkende Beispiele der Kombination eines nicht-modifizierten Polymers und des entsprechenden modifizierten Polymers schließen ein: Eine Kombination aus Polyethylen (nachfolgend kurz bezeichnet mit "PE") und modifiziertem PE, eine Kombination aus Polypropylen (nachfolgend kurz bezeichnet als "PP") und modifiziertem PP; und eine Kombination aus einem Ethylen-Propylen-Kautschuk (nachfolgend kurz bezeichnet als "EPR") und modifiziertem EPR.

Zum zweiten sind die Struktur des Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, und diejenige des anderen Polymers, das mit dem erstgenannten kombiniert werden soll, partiell miteinander identisch. Beispielsweise umfaßt eine Kombination ein Copolymer, das die funktionelle Gruppe aufweist, und ein mit dem Copolymer verträgliches Polymer. Einige veranschaulichende, nicht-beschränkende Beispiele einer derartigen Kombination schließen ein: Eine Kombination aus einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und PE und eine Kombination aus einem Ethylen-Methylacrylat-Copolymer und PE. Jedoch muß auch in diesem Zusammenhang vorsichtig vorgegangen werden, da ein Inkompatibilitätsproblem auftritt, wenn die Menge eines von dem übereinstimmenden Strukturbestandteil verschiedenen Monomers (in den vorliegenden Beispielen: Acrylsäure bzw. Methylacrylat) übermäßig groß ist. Da die Menge der verschiedenen Monomer-Komponenten in Abhängigkeit von den Arten des jeweiligen Polymers schwankt, kann dies nicht speziell angegeben werden.

Zum dritten tritt selbst dann, wenn die Struktur der Hauptkette eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, von derjenigen des anderen Polymers verschieden ist, die mit dem erstgenannten Polymer kombiniert werden soll, kein Problem insoweit auf, als diese Polymere miteinander verträglich sind. Beispiele derartiger Kombinationen schließen ein: Eine Kombination aus Polyphenylenoxid (nachfolgend kurz bezeichnet als "PPO") und Polystyrol, eine Kombination aus Polystyrol und Polyvinylmethylether, eine Kombination aus Polyvinylchlorid und Polycaprolacton, eine Kombination aus Polymethylmethacrylat (nachfolgend kurz bezeichnet als "PMMA") und Polyvinylidenfluorid und eine Kombination aus Polycarbonat und einem Methylmethacrylat-Copolymer (nachfolgend kurz bezeichnet als "MMA").

#### (b) Fall in dem die Polymere miteinander unverträglich sind

Die zwei oder mehreren Polymere sind nicht in besonderer Weise beschränkt, soweit die Polymere miteinander unverträglich sind. Beispielsweise sind die folgenden Kombinationen möglich:

Beispiele der Kombination eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, und eines anderen Polymers schließen eine Kombination ein, die das oben beschriebene Copolymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, oder das oben beschriebene modifizierte Polymer und ein Polymer umfaßt, das mit dem vorstehend beschriebenen Polymer nicht verträglich ist.

Einige veranschaulichende, nicht-beschränkende Beispiele des Polymers, das mit dem Copolymer oder dem modifizierten Polymer nicht verträglich ist, schließen ein: Poly-

ethylen, Polypropylen, Polybuten, Polypenten, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Buten-Copolymere, Polybutadien, Polyisopren, hydriertes Polybutadien, hydriertes Polyisopren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Ethylen-Buten-Dien-Copolymere, Butyl-Kautschuk, Polystyrol, Styrol-Butadien-Copolymere, Polymere aus Styrol und hydriertem Butadien, Polyamide, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Polyphenylether, Polyphenylsulfide, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyarylate, Polymethylpenten, Polyphthalamide, Polyethernitrile, Polybenzimidazole, Polycarbodiimide, Polytetrafluorethylen, Fluor-Harze, Polyamidimide, Polyetherimide, Flüssigkristall-Polymere, Epoxy-Harze, Melamin-Harze, Harnstoff-Harze, Diallylphthalat-Harze, Phenol-Harze, Polysilane, Polysiloxane, Silicon-Harze und Urethan-Harze.

In dem Fall, in dem ein Polymer, das eine Matrix in einer inkompatibilisierten Matrix bildet, eine funktionelle Gruppe umfaßt (Fig. 2B), schließen Beispiele der Kombination der Polymere eine Kombination aus modifiziertem Polypropylen und einem Ethylen-Propylen-Kautschuk ein; diese Ausführungsform kann jedoch nicht auf nur diese Kombination beschränkt werden.

In dem Fall, daß sowohl das Polymer, das eine Matrix in einer inkompatibilisierten Matrix bildet, und das Polymer, das eine Micelle bildet, jeweils funktionelle Gruppen umfassen (Fig. 2C), schließen Beispiele der Kombination der Polymere eine Kombination aus modifiziertem Polypropylen und modifiziertem Ethylen-Propylen-Kautschuk ein; die Erfindung kann jedoch nicht auf nur diese Kombination beschränkt werden.

In dem Fall, daß ein Polymer, das eine Micelle in einer inkompatibilisierten Matrix bildet, eine funktionelle Gruppe umfaßt (Fig. 2D), schließen Beispiele der Kombination der Polymere eine Kombination aus Homopolypropylen und einem modifizierten Ethylen-Propylen-Kautschuk und eine Kombination aus einem Butyl-Kautschuk und einem modifizierten Ethylen-Propylen-Kautschuk ein. Diese Ausführungsform kann jedoch nicht auf nur diese Kombinationen beschränkt werden.

Die funktionelle Gruppe kann in irgendeinem der zwei oder mehreren Polymere in dem Fall zugegen sein, in dem die Polymere miteinander verträglich sind, und auch in dem Fall, in dem die Polymere miteinander unverträglich sind.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts liegt vorzugsweise bei 5000 bis 10 000 000 in dem Fall, in dem die Polymere miteinander verträglich sind, und auch in dem Fall, in dem die Polymere miteinander unverträglich sind. Wenn das Molekulargewicht geringer ist als 5000, können die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs schlecht sein. Wenn andererseits das Molekulargewicht über 10 000 000 liegt, kann ein Problem bei der Verarbeitbarkeit des Harz-Verbundstoffs auftreten.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Polymers liegt noch mehr bevorzugt bei 10 000 bis 1 000 000. Wenn das Molekulargewicht innerhalb dieses Bereichs liegt, können die mechanischen Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit des Harz-Verbundstoffs weiter verbessert werden.

#### Organophiler Ton

Wie in Fig. 6 gezeigt, bedeutet der Ausdruck "organophiler Ton 3", wie er in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, einen Ton, der mit einer organischen Substanz durch Ionenbindung zwischen organischen Onium-Ionen 6 und der Oberfläche des Tons 7 modifiziert wurde.

Es ist bevorzugt, daß der Ton mit einer organischen Substanz durch eine Ionenbindung mit einem organischen

Onium-Ion modifiziert wird, das sechs oder mehr Kohlenstoffatome aufweist. Der Grund hierfür ist, daß dann, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome geringer als sechs ist, die Hydrophilie des organischen Onium-Ions so hoch ist, daß die Verträglichkeit bzw. Kompatibilität des organischen Onium-Ions mit dem Polymer sinken kann.

Beispiele der organischen Onium-Ionen schließen ein: Hexylammonium-Ionen, Octylammonium-Ionen, 2-Ethylhexylammonium-Ionen, Dodecylammonium-Ionen, Laurylammonium-Ionen, Octadecylammonium-Ionen (Stearylammonium-Ionen), Dioctyldimethylammonium-Ionen, Trioctylammonium-Ionen, Distearyldimethylammonium-Ionen, Stearyltrimethylammonium-Ionen und Ammoniumlaurat-Ionen.

Es ist bevorzugt, einen Ton zu verwenden, der eine größere Oberfläche zum Kontakt mit dem Polymer aufweist. Wenn die Kontakt-Oberfläche größer ist, kann das Ausmaß der Quellung zwischen den Schichten des Tons erhöht werden. Die Kation-Austauschkapazität des Tons liegt vorzugsweise bei 50 bis 200 Milliäquivalenten/100 g Ton. Wenn die Kation-Austauschkapazität geringer ist als 50 Milliäquivalente/100 g Ton ist, ist der Austausch der Onium-Ionen unzureichend, und das Quellen des Tons im Bereich zwischen den Schichten kann schwierig sein. Wenn dagegen die Kation-Austauschkapazität höher liegt als 200 Milliäquivalente/100 g Ton, ist die Bindungsfestigkeit zwischen den Schichten des Tons so stark, daß das Quellen des Tons im Bereich zwischen den Schichten schwierig sein kann.

Beispiele des Tons schließen ein: Smectit-Tone wie beispielsweise Montmorillonite, Saponite, Hectorite, Beidellite, Stübensite und Nontronite sowie Vermiculit, Halloysit und Glimmer. Diese Substanzen können natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Substanzen sein.

Der Gehalt an einzusetzendem organischem Onium-Ion liegt vorzugsweise bei 0,3 bis 3 Äquivalenten der Ionen-Austauschkapazität des Tons. Wenn der Gehalt geringer als 0,3 Äquivalente ist, kann das Quellen des Tons im Bereich zwischen den Schichten schwierig sein, während dann, wenn der Gehalt höher ist als 3 Äquivalente, eine Verschlechterung des Polymers auftreten kann, wodurch eine Verfärbung des Harz-Verbundstoffs hervorgerufen wird.

Noch mehr bevorzugt liegt der Gehalt des zu verwendenden organischen Onium-Ions bei 0,5 bis 2 Äquivalenten der Ionen-Austauschkapazität des Tons. Wenn der Gehalt innerhalb dieses Bereichs liegt, kann das Quellen des Tons im Bereich zwischen den Schichten weiter verstärkt werden, und die qualitative Verschlechterung und die Verfärbung des Harz-Verbundstoffs kann besser verhindert werden.

Die Zusatzmenge des organophilen Tons liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 200 Gew.-Teilen, bezogen auf die Gesamtmenge von 100 Gew.-Teilen der zwei oder mehreren Polymere. Innerhalb dieses Bereichs werden die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs erhöht. Wenn die Menge an zugesetztem organophilem Ton geringer ist als 0,01 Gew.-Teile, kann die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch den Zusatz des organophilen Tons nicht bemerkt werden. Wenn andererseits die Menge höher ist als 200 Gew.-Teile, wird die Viskosität des Harz-Verbundstoffs so hoch, daß dessen Formbarkeit schlecht werden kann.

Noch mehr bevorzugt liegt die zuzusetzende Menge des organophilen Tons im Bereich von 0,1 bis 100 Gew.-Teilen. Innerhalb dieses Bereichs sind die mechanischen Eigenschaften und die Formbarkeit des resultierenden Harz-Verbundstoffs gut ausgewogen. Eine besonders bevorzugte Menge ist eine Menge im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen.

#### Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons

In dem Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, wird der organophile Ton vorzugsweise in Teilchen dispergiert, die eine Größe von 1 µm oder weniger aufweisen. Dieser Zustand der Dispersion verbessert die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs.

Außerdem ist es bevorzugt, daß das Polymer zwischen die Schichten des Tons eingelagert wird. Die Einlagerung verstärkt die Grenzfläche zwischen der Ton-Oberfläche und dem Polymer und erhöht so die verstärkende Wirkung des organophilen Tons, die auf das Polymer ausgeübt werden soll. Der Begriff "Einlagerung", wie er in der Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, bedeutet einen Zustand, in dem der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons nach Herstellung des Verbundstoffs aus organophilem Ton und modifiziertem Polymer größer ist als der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons vor Herstellung des Verbundstoffs aus organophilem Ton und Polymer. Dieser Zustand kann beispielsweise mittels Röntgenbeugung beobachtet werden.

Noch mehr bevorzugt wird der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons nach Herstellung des Verbundstoffs aus organophilem Ton und Polymer um 10 Å (1 nm) oder mehr vergrößert, verglichen mit dem Zwischenschicht-Abstand vor der Verarbeitung der Substanzen zu einem Verbundstoff. Noch mehr bevorzugt wird der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons um 30 Å (3 nm) oder mehr vergrößert. Besonders bevorzugt wird der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons um 100 Å (10 nm) oder mehr vergrößert. Diese Vergrößerung erhöht den Teil des Polymers, der durch den organophilen Ton festgehalten wird, und erhöht so die verstärkende Wirkung des organophilen Tons.

Noch mehr bevorzugt verschwindet die Mehrschichten-Struktur des organophilen Tons, und der organophile Ton wird als Substanz mit einer einzigen Schicht dispergiert. Dieser Dispersionszustand erhöht weiter den Anteil des Polymers, der durch den organophilen Ton festgehalten wird, und erhöht so die verstärkende Wirkung des organophilen Tons.

Selbst in dem oben beschriebenen Fall kann jedoch eine gewisse Menge des organophilen Tons eine Mehrschichten-Struktur aufweisen, die mehrere Schichten umfaßt, soweit die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs nicht nachteilig beeinträchtigt werden.

#### Verwendung des Harz-Verbundstoffs

Der Harz-Verbundstoff gemäß der vorliegenden Erfindung kann bei der Herstellung von beispielsweise spritzgegossenen Gegenständen, durch Extrusionsformen gebildeten Gegenständen, durch Blasformen gebildeten Gegenständen, durch Preßformen gebildeten Gegenständen und Filmen verwendet werden.

#### Verfahren zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs

Ein Beispiel des Verfahrens zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs ist ein Verfahren, das ein Mischen von zwei oder mehreren Polymeren mit einem organophilen Ton umfaßt. Der organophile Ton und die Polymere können gemeinsam gemischt werden, oder sie können auch in willkürlicher Reihenfolge gemischt werden.

Dieser Schritt des Mixens kann beispielsweise in einem Lösungsmittel wie einem organischen Lösungsmittel und einem Öl durchgeführt werden. Dem folgt der Schritt des Entfernens des Lösungsmittels. Dies führt zu verbesserten Dis-

pergiereigenschaften des organophilen Tons.

Weiter wird der oben angesprochene Schritt des Mischens unter Erhitzen des Copolymers und des organophilen Tons auf eine Temperatur durchgeführt, die gleich ihren Erweichungspunkten oder Schmelzpunkten ist oder höher liegt als diese. Noch mehr bevorzugt wird eine Scherkraft auf das Copolymer und den organophilen Ton während des Schritts des Mischens aufgebracht. Dies führt zu einem einheitlichen Dispergieren des organophilen Tons in den Polymeren. Es ist besonders bevorzugt, daß die Polymere und der organophile Ton unter Aufbringung einer Scherkraft mittels eines Extruders schmelzgeknetet werden.

Wenn man dieses Herstellungsverfahren durchführt, wird der organophile Ton fein in dem Polymer, das eine funktionelle Gruppe umfaßt, dispergiert. Weiter ist es gemäß der Verfahrensweise der vorliegenden Erfindung möglich, einen Harz-Verbundstoff zu erhalten, der ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie beispielsweise eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit und insbesondere einen ausgezeichneten Elastizitätsmodul aufweist.

Man geht davon aus, daß die vorstehend genannten Vorteile durch den folgenden Mechanismus zustande gebracht werden: Wenn das Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, mit einem organophilen Ton gemischt wird, der eine Mehrschichten-Struktur aufweist, tritt das Polymer zwischen die Schichten des organophilen Tons ein. Da die funktionelle Gruppe des Polymers eine hohe Affinität zur Oberfläche des Tons hat, bleibt das Polymer zwischen den Schichten des organophilen Tons stabilisiert. Durch diesen Mechanismus kann eine Einlagerungs-Verbindung erhalten werden, in der das Polymer zwischen die Schichten des organophilen Tons eingelagert ist. Außerdem dispergiert die Schwerkraft, die zum Zeitpunkt des Schmelzknetsens aufgebracht wird, den organophilen Ton auf molekularer Ebene.

Das Verfahren zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt das Modifizieren eines Polymers durch Einführen einer funktionellen Gruppe in das Polymer und das Kneten des modifizierten Polymers und eines organophilen Tons unter Erhalt des Verbundstoffs aus den beiden Komponenten.

Der oben genannte Begriff "Modifizieren", wie er in der Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, bedeutet, daß man eine funktionelle Gruppe an eine Seitenkette und/oder an eine Hauptkette eines Polymers bindet. Ein modifiziertes Polymer ist daher ein Polymer, das eine funktionelle Gruppe an eine Seitenkette und/oder eine Hauptkette des Polymers gebunden aufweist.

Bei der Durchführung des oben genannten Verfahrens wird der organophile Ton fein in der das modifizierte Polymer umfassenden Matrix dispergiert. Weiter ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, einen Harz-Verbundstoff mit exzellenten mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise exzellenter mechanischer Festigkeit und insbesondere einem ausgezeichneten Elastizitätsmodul zu erhalten.

Man geht davon aus, daß die oben genannten Vorteile durch den folgenden Mechanismus zustandegebracht werden: Das modifizierte Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, tritt dann, wenn es mit einem organophilen Ton gemischt wird, der eine Mehrschichten-Struktur aufweist, zwischen die Schichten des organophilen Tons. Da die funktionelle Gruppe des modifizierten Polymers eine hohe Affinität zur Oberfläche des Tons aufweist, bleibt das modifizierte Polymer zwischen den Schichten des organophilen Tons stabilisiert. Durch diesen Mechanismus kann eine Einlagerungs-Verbindung erhalten werden, in der das modifizierte Polymer zwischen die Schichten des organophilen Tons eingelagert ist. Außerdem dispergiert die Scher-

kraft, die zum Zeitpunkt des Schmelzknetsens aufgebracht wird, den organophilen Ton auf molekularer Ebene.

Noch spezieller werden der organophile Ton und das modifizierte Polymer gemischt, und die Mischung wird auf eine Temperatur erhitzt, die gleich dem Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt des modifizierten Polymers ist oder höher als der Erweichungspunkt oder der Schmelzpunkt liegt. Vorzugsweise wird eine Scherkraft zum Zeitpunkt des Mischens aufgebracht, da es die aufgebrachte Scherkraft möglich macht, den organophilen Ton fein in dem modifizierten Polymer zu dispergieren. Am meisten bevorzugt wird ein Schritt des Schmelzknetsens durchgeführt, wofür man einen Extruder verwendet, während eine Scherkraft aufgebracht wird. Zum Zeitpunkt des Schmelzknetsens können ein organisches Lösungsmittel, ein Öl oder dergleichen zugesetzt werden, um das Dispergiervermögen des organophilen Tons zu verbessern.

Es ist auch möglich, in einem vorderen Teil eines Extruders ein Polymer zu modifizieren und in einem sich daran anschließenden Teil des Extruders einen Verbundstoff dadurch herzustellen, daß man den organophilen Ton dem modifizierten Polymer zusetzt. In diesem Fall ist es bevorzugt, daß der höchstmögliche Anteil an modifizierendem Mittel an das Polymer gebunden wird und als freies modifizierendes Mittel nicht mehr zugegen ist.

Weiter ist es auch möglich, einen Extruder mit einem Polymer, einem Reagens zum Modifizieren des Polymers und einem organophilen Ton zu befüllen, um so gleichzeitig die Modifikation durchzuführen und die beiden Komponenten zu einem Verbundstoff zu verarbeiten. Außerdem ist es auch möglich, ein Polymer und den organophilen Ton im vorderen Teil eines Extruders zu mischen und in einem daran anschließenden Teil des Extruders ein Reagens für die Modifikation zuzusetzen.

Wie oben festgestellt, kann das Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung leicht durchgeführt werden und kann einen Verbundstoff liefern, der einen weiten Bereich von Anwendungen hat.

Die funktionelle Gruppe, die durch den Schritt der Modifikation eingeführt wird, ist nicht in besonderer Weise beschränkt, solange sie zwischen die Tonschichten eingelagert werden kann. Ob eine funktionelle Gruppe zwischen die Schichten des Tons eingelagert wird oder nicht, kann im Rahmen einer Verfahrensweise des Messens des Zwischenschicht-Abstands des organophilen Tons, der mit einer Verbindung gemischt ist, die eine funktionelle Gruppe aufweist, mittel Röntgenbeugung beurteilt werden. Wenn eine Einlagerung stattgefunden hat, ist der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons aufgeweitet.

Einige bevorzugte Beispiele der funktionellen Gruppen werden nachfolgend angegeben, sind jedoch nicht beschränkt auf: Funktionelle Gruppen wie beispielsweise Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatische Ringe wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe, Pyrrol-Ringe, Furan-Ringe und Thiophen-Ringe. Durch diese Gruppen steigt das Dispergiervermögen des organophilen Tons in dem modifizierten Polymer weiter an.

Im Fall eines Polymers mit einer funktionellen Gruppe wie beispielsweise Polystyrol ist die funktionelle Gruppe, die zur Modifikation eingeführt werden soll, vorzugsweise eine funktionelle Gruppe, die eine größere Wechselwirkung mit den Schichten des Tons zeigt.



Die Menge an funktionellen Gruppen, die in das Polymer eingeführt werden soll, liegt vorzugsweise bei 0,001 bis 1 mMol/g. (d. h. 0,01 bis 10 Gew.-%, berechnet als Maleinsäureanhydrid-Äquivalent). Wenn die Menge innerhalb dieses Bereichs liegt, kann der organophile Ton fein dispergiert werden, während die physikalischen Eigenschaften des Polymers beibehalten werden. Wenn die Menge geringer als 0,001 mMol/g ist, kann der organophile Ton nicht fein dispergiert werden, da das Polymer nicht zwischen die Schichten des Tons eingelagert werden kann. Wenn andererseits die Menge größer ist als 1 mMol/g, können die physikalischen Eigenschaften des Polymers nicht beibehalten werden, und zwar wegen des Auftretens von beispielsweise Trennung oder Vernetzung einer Polymerkette zu dem Zeitpunkt, wenn das Polymer modifiziert wird.

Aus denselben Gründen, wie sie oben beschrieben wurden, ist die Menge an in das Polymer einzuführender funktioneller Gruppe vorzugsweise 0,005 bis 0,5 mMol/g (d. h. 0,05 bis 5 Gew.-%, berechnet als Maleinsäureanhydrid-Äquivalent).

Das Verfahren zum Modifizieren des Polymers ist nicht in besonderer Weise begrenzt, und es kann ein bekanntes Verfahren angewendet werden. Beispielsweise wird ein Polymer in einem Lösungsmittel gelöst, und anschließend wird eine funktionelle Gruppe in das Polymer durch Reaktion zwischen dem Polymer und einem Reagens (Modifizierungsmittel) in der Lösung eingeführt. In dieser Reaktion kann ein Initiator zur Bildung von Radikalen wie beispielsweise ein Peroxid verwendet werden.

Alternativ dazu wird in einer Misch-Vorrichtung, einem Extruder oder dergleichen das Polymer geschmolzen, und eine Verbindung, die eine funktionelle Gruppe aufweist, wird der Schmelze zugesetzt, so daß die funktionelle Gruppe in das Polymer eingeführt wird. Bei diesem Misch-Schritt wird dann, wenn ein Initiator zur Bildung von Radikalen wie beispielsweise ein Peroxid zugegen ist, die funktionelle Gruppe wirksam eingeführt. In diesem Fall ist es wünschenswert, daß die Menge des modifizierenden Mittels, das nicht an das Polymer gebunden wurde, kleiner ist.

Wie oben festgestellt, kann das Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung leicht durchgeführt werden und kann zu einem Verbundstoff führen, der einen weiten Anwendungsbereich aufweist.

(b) Fall, in dem das Polymer ein Copolymer ist, das eine funktionelle Gruppe umfaßt

Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt, ist ein Copolymer 1, das eine funktionelle Gruppe 10 aufweist, ein Copolymer, das aus einem eine funktionelle Gruppe aufweisenden Monomer 11 bzw. einem funktionalen Monomer, das eine funktionelle Gruppe 10 aufweist, und einem Monomer 12 besteht, das mit dem funktionalen Monomer 11 copolymerisierbar ist.

Die Verteilung der funktionalen Monomere in dem Copolymer ist nicht in besonderer Weise beschränkt. Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt, kann das Copolymer ein alternierendes Copolymer sein (Fig. 4C), in dem ein eine funktionelle Gruppe aufweisendes Monomer bzw. funktionales Monomer und ein damit copolymerisierbares Monomer abwechselnd aneinander gebunden sind, oder es kann ein statistisches Copolymer sein (Fig. 4A), in dem funktionale Monomere 11 bzw. funktionelle Gruppen aufweisende Monomere 11 statistisch in dem Copolymer 1 verteilt sind. Andererseits können Sequenzen einer Mehrzahl der funktionalen Monomere 11 bzw. funktionelle Gruppen aufweisende Monomere 11 in dem Copolymer verteilt sein, wie dies in Fig. 4B gezeigt ist. Allgemein nähert sich in dem Maße, wie die

Menge an funktionalen Monomeren in dem Copolymer steigt, das Copolymer notwendigerweise einem Block-Copolymer.

Außerdem kann das Copolymer durch die Gegenwart eines Monomers, das zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen aufweist, verzweigt sein.

Die funktionelle Gruppe, die eingeführt wird, ist nicht in besonderer Weise beschränkt, solange sie zwischen die Schichten des Tons eingelagert werden kann. Ob eine funktionelle Gruppe zwischen die Schichten eines Tons eingelagert wird oder nicht, kann durch Messen des Zwischenschicht-Abstands des organophilen Tons, der mit einem funktionalen Monomer gemischt ist, mittels Röntgenbeugung beurteilt werden. Wenn die Einlagerung stattgefunden hat, ist der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons aufgeweitet.

Einige bevorzugte Beispiele der funktionellen Gruppen, die eingelagert werden können, werden nachfolgend angegeben, sind jedoch nicht beschränkt auf: Funktionelle Gruppen wie beispielsweise Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen, Imid-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatische Ringe wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe, Pyrrol-Ringe, Furan-Ringe und Thiophen-Ringe.

Das funktionale Monomer ist nicht in besonderer Weise beschränkt, solange es ein polymerisierbares Monomer ist, das die funktionelle Gruppe aufweist. Eine oder mehrere funktionelle Gruppen sind in dem Monomer zugegen. Wenn zwei oder mehrere funktionelle Gruppen zugegen sind, können die funktionellen Gruppen gleich oder verschieden sein. Beispiele des Monomers, das eine derartige funktionelle Gruppe aufweist, schließen ein: Acryl-Monomere wie beispielsweise Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat und Propyl-(meth-)acrylat; Acrylamide wie beispielsweise (Meth-) Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid und Ethyl-(meth-)acrylamid; Verbindungen, die ein ungesättigtes Kohlenstoffatom aufweisen, wie beispielsweise (Meth-) Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleimid sowie Monomere, die aromatische Ringe aufweisen, wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe und Thiophen-Ringe, z. B. Styrol, Vinylpyridin und Vinylthiophen.

Das eine funktionelle Gruppe aufweisende Monomer bzw. funktionale Monomer kann ein Monomer sein, das zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen (z. B. Vinyl-Gruppen) in einem Molekül aufweist.

Der Gehalt an dem funktionelle Gruppen aufweisenden Monomer in dem Copolymer liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 50 Mol-%. Innerhalb dieses Bereichs kann der organophile Ton fein in dem Copolymer dispergiert werden. Wenn der Gehalt geringer ist als 0,01 Mol-%, kann der organophile Ton nicht fein dispergiert werden. Wenn andererseits der Gehalt höher liegt als 50 Mol-%, kann der organophile Ton nicht fein dispergiert werden.

Die Menge an dem funktionalen Monomer in dem Copolymer liegt noch mehr bevorzugt bei 0,05 bis 50 Mol-%, am meisten bevorzugt bei 0,05 bis 40 Mol-% und besonders bevorzugt bei 0,05 bis 30 Mol-%. Innerhalb dieser Bereiche kann der organophile Ton noch feiner in dem Copolymer dispergiert werden.

Beispiele des Monomers, das mit dem funktionalen Monomer copolymerisierbar ist, schließen Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit einer Doppelbindung wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten und Penten; Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit einer Dreifach-Bindung wie beispiels-



weise Acetylen und Propin und Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit zwei oder mehreren konjugierten ungesättigten Bindungen wie beispielsweise Butadien und Isopren ein. Eine verzweigte Struktur oder eine Ringstruktur kann in der Kohlenwasserstoff-Kette dieser Verbindungen zugegen sein.

Abhängig von der Kombination mit dem funktionalen Monomer können die oben aufgezählten Monomere Acryl-Monomere wie beispielsweise Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat und Propyl-(meth-)acrylat, Acrylamide wie beispielsweise (Meth-) Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid und Ethyl-(meth-)acrylamid und Monomere mit aromatischen Ringen wie beispielsweise Styrol und Methylstyrol sein. Der aromatische Ring kann eine Substituenten-Gruppe aufweisen, wie im Fall von Methylstyrol. Außerdem kann das Monomer zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen in einem Molekül aufweisen.

Wenn eine Kombination von Monomeren verwendet wird, ist ein Monomer, das eine größere Wechselwirkung mit der Tonschicht aufweist, definiert als ein funktionales Monomer. Beispielsweise ist Styrol, das eine größere Wechselwirkung mit der Tonschicht zeigt, ein funktionales Monomer im Fall eines Ethylen-Styrol-Copolymers. Vinyloxazolin, das eine größere Wechselwirkung mit der Tonschicht zeigt, ist ein funktionales Monomer im Fall eines Styrol-Vinyloxazolin-Copolymers.

Das Verfahren zur Herstellung des Copolymers ist nicht in besonderer Weise beschränkt, und es kann ein bekanntes Verfahren angewendet werden.

Wenn beispielsweise ein Vinyl-Monomer verwendet wird, kann ein gewünschtes Copolymer erhalten werden durch eine Radikal-Polymerisation, eine anionische Polymerisation, eine kationische Polymerisation oder eine Koordinations-Polymerisation. Beispiele der Radikal-Polymerisation schließen eine Masse-Polymerisation (bulk polymerization), eine Emulsions-Polymerisation, eine Suspensions-Polymerisation und eine Hochdruck-Polymerisation ein. Im Fall einer Koordinations-Polymerisation kann ein Copolymer aus einem funktionalen Monomer und einem nicht-polaren Monomer durch beispielsweise ein Verfahren erhalten werden, wie es offenbart ist in der Druckschrift WO 96/23010.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Copolymers liegt vorzugsweise bei 5000 bis 10 000 000. Innerhalb dieses Bereichs ist die Verarbeitbarkeit des resultierenden Harz-Verbundstoffs gut, und die mechanischen Eigenschaften werden verbessert. Wenn das Molekulargewicht geringer ist als 5000, können die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs schlecht sein. Wenn andererseits das Molekulargewicht über 10 000 000 liegt, kann ein Verarbeitbarkeits-Problem bei dem harzartigen Verbundstoff auftreten.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Copolymers liegt noch mehr bevorzugt bei 10 000 bis 1 000 000 und am meisten bevorzugt bei 100 000 bis 1 000 000. Innerhalb dieser Bereiche können die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs weiter verbessert werden.

Jedoch kann das Formbarkeits-Problem verträglich mit dem Problem der Erreichung mechanischer Eigenschaften gemacht werden, indem man das Molekulargewicht durch Vernetzen beispielsweise mittels eines Vernetzungsmittels oder durch Bestrahlen mit Elektronenstrahlen nach dem Bilden des Copolymers oder gleichzeitig mit dem Bilden des Copolymers erhöht.

Ein Beispiel der Verfahrensweisen zur Herstellung der Harz-Verbundstoffe ist ein Verfahren, in dem ein Harz-Verbundstoff durch Mischen eines Copolymers und eines organophilen Tons hergestellt wird.

nophilen Tons hergestellt wird.

Als ein Beispiel des Mischens werden das Copolymer und der organophile Ton in einem Lösungsmittel wie beispielsweise einem organischen Lösungsmittel oder einem Öl gemischt, und das Lösungsmittel wird nach dem Abschluß des Mischens entfernt. Dieses Verfahren verbessert die Dispergierbarkeit des organophilen Tons.

Weiter wird ein Copolymer mit einem organophilen Ton bei einer Temperatur gemischt, die gleich dem Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt des Copolymers ist oder höher als der Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt des Copolymers ist. Es ist bevorzugt, daß eine Scherkraft während dieses Misch-Schrittes aufgebracht wird. Dieses Verfahren macht es möglich, den organophilen Ton einheitlich in dem Copolymer zu dispergieren. Es ist besonders bevorzugt, das Copolymer und den organophilen Ton mittels eines Extruders zu schmelzen und zu kneten, während man eine Scherkraft aufbringt.

Diese Verfahrensweisen machen es möglich, den organophilen Ton fein in einer Matrix, die das Copolymer umfaßt, zu dispergieren. Nach diesen Verfahrensweisen kann ein Harz-Verbundstoff erhalten werden, der ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie exzellente mechanische Festigkeit und einen exzellenten Elastizitätsmodul aufweist.

Die oben beschriebenen Vorteile werden vermutlich durch den folgenden Mechanismus bewirkt: Wenn das Copolymer mit einer funktionellen Gruppe mit einem organophilen Ton gemischt wird, der eine Mehrschichten-Struktur aufweist, tritt das Copolymer zwischen die Schichten des organophilen Tons. Da die funktionelle Gruppe des Copolymers eine hohe Affinität zu der Oberfläche des Tons hat, wird das Copolymer stabilisiert und zwischen den Schichten des organophilen Tons gehalten. Wegen dieser Struktur wird eine Einlagerungs-Verbindung erhalten, die den organophilen Ton, der das Copolymer zwischen seinen Schichten eingelagert enthält, umfaßt. Außerdem dispergiert die Scherkraft, die zum Zeitpunkt des Schmelzknetens aufgebracht wird, den organophilen Ton auf molekularem Niveau. Als Ergebnis wird ein Harz-Verbundstoff, in dem der organophile Ton einheitlich im Copolymer dispergiert ist, erhalten.

Speziell in einem Copolymer, in dem die Verteilung der funktionellen Gruppen einfach gesteuert werden kann, kann die funktionelle Gruppe an einer speziellen Stelle angeordnet werden. Deswegen kann eine ausreichende Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Tons und der funktionellen Gruppe erreicht werden, und daher kann der Ton einfach in dem Copolymer durch Aufbringen einer schwachen Scherkraft dispergiert werden.

Der organophile Ton, sein Zwischenschicht-Abstand und seine Anwendung im Rahmen eines Harz-Verbundstoffs, der von dem Polymer (b) Gebrauch macht, sind dieselben wie diejenigen des Harzverbundstoffs, der von dem Polymer (a) Gebrauch macht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die am meisten bevorzugte Ausführungsform die folgende:

(1) Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton und Polymere umfaßt, worin das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren mit Inkompatibilität besteht, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe umfaßt.

In diesem Fall wird eines der Polymere eine Matrix, und das andere (damit nicht verträgliche) Polymer bildet eine Micelle in der Matrix. Ein organophiler Ton wird auf molekularer Ebene in dem eine funktionelle Gruppe umfassenden Polymer dispergiert, die eine hohe Affinität zu dem organophilen Ton aufweist.

(2) Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton

und Polymere umfaßt, worin das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren besteht, die miteinander nicht verträglich (inkompatibel) sind, worin die Polymere aus einer Kombination eines modifizierten Polypropylens und eines Ethylen-Propylen-Kautschuks gebildet sind.

(3) Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton und Polymere umfaßt, wobei die Polymere zwei oder mehrere Polymere sind, die miteinander nicht verträglich (inkompatibel) sind, worin die Polymere aus einer Kombination aus Homopolypropylen und einem modifizierten Ethylen-Propylen-Kautschuk gebildet sind oder aus einer Kombination aus einem Butyl-Kautschuk und einem modifizierten Ethylen-Propylen-Kautschuk gebildet sind.

### Beispiele

Beispiele der Polymere, die aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet sind, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe umfaßt, sind in den Beispielen 1 bis 6 und in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Beispiele der Polymere, die aus Copolymeren bestehen, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, sind in den Beispielen 7 bis 11 und in den Vergleichsbeispielen 2 bis 4 beschrieben.

### Beispiel 1

Ein Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 1 wird unter Bezugnahme auf Fig. 2D beschrieben.

Ein Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 1 umfaßt zwei oder mehrere Polymere und einen organophilen Ton. Eines der Polymere ist ein Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, und das andere Polymer ist ein Polymer, das keine funktionelle Gruppe aufweist. Beide Polymere sind nicht miteinander verträglich.

#### (1) Herstellung eines organophilen Tons

Na-Montmorillonit (Marke "Kunipia F"; Hersteller: Firma Kunimine Kogyo Co., Ltd.) wurde hergestellt als Schichtenstruktur-Tonmineral. 80 g Na-Montmorillonit wurden in 5000 ml Wasser dispergiert, das bei 80°C gehalten wurde. Eine Lösung, die hergestellt worden war durch Lösen von 28,5 g Stearylamin und 11 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in 2000 ml Wasser bei 80°C, wurde dieser Na-Montmorillonit-Dispersionsflüssigkeit zugesetzt. Der erzeugte Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und dreimal mit bei 80°C gehaltenem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Niederschlag gefriergetrocknet. Auf diese Weise wurde der Montmorillonit mit Stearylammmonium-Ionen organophil gemacht, und es wurde ein organophiler Montmorillonit als organophiler Ton erhalten. Das auf diesem Wege erhaltene Material wird nachfolgend kurz als "C-18-Mt" bezeichnet. Der Gehalt an anorganischer Substanz (bestimmt als Glührückstand) in dem organophilen Montmorillonit betrug 68 Gew.-%. Der Zwischenschicht-Abstand in dem Produkt C18-Mt betrug nach Röntgenbeugung 22 Å (2,2 nm).

#### (2) Herstellung der Polymere

Ein modifizierter Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR) (Marke: "Toughmer MP0610"; Hersteller: Firma Mitsui Petrochemical Co., Ltd.; dieser wird nachfolgend als "modifizierter EPR" bezeichnet) wurde als Polymer mit einer funktionellen Gruppe hergestellt. Der Gehalt an Maleinsäurean-

hydrid in dem modifizierten EPR betrug 0,04 mMol/g.

Parallel dazu wurde ein Homopolypropylen (Marke: "MA2"; Hersteller: Firma Mitsubishi Chemical Co., Ltd.; dieses Produkt wird nachfolgend als "Homo PP" bezeichnet) als Polymer hergestellt, das keine funktionelle Gruppe aufwies.

#### (3) Herstellung des Harz-Verbundstoffs

700 g Homo PP, 300 g des modifizierten EPR und 15 g des Produktes C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknnet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff von Beispiel 1 erhalten.

Als nächstes wurde der Dispersionszustand von C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff bewertet. Der Dispersionszustand des Tons (Montmorillonit) wurde bewertet durch Untersuchen einer geschmolzenen Probe, die aus dem Harz-Verbundstoff gemäß diesem Beispiel hergestellt worden war, durch visuelles Anschauen, Untersuchen mit einem optischen Mikroskop und Untersuchen mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß ein Polymer aus Homo PP eine Matrix **821** bildete, und das andere Polymer aus modifiziertem EPR eine Micelle **822** in der Matrix **821** bildete, wie dies in Fig. 2D gezeigt ist. Auf diesem Wege wurde eine inkompatibilisierte Matrix **82**, die zwei oder mehr miteinander nicht verträgliche Polymere umfaßte, gebildet. Der so gebildete Zustand kann als einem See und Inseln ähnliche Struktur angesehen werden, die einen See (Matrix) und darin schwimmende Inseln (Micellen) umfaßt. Da die beiden Polymere Homo PP und modifizierter EPR miteinander nicht verträglich sind, sammeln sich deren Moleküle jeweils, und dies führt zu der oben beschriebenen Struktur aus See und darin schwimmenden Inseln.

Außerdem war der organophile Ton **3** in der Micelle **822** der inkompatibilisierten Matrix **82** dispergiert. Es wird angenommen, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß das Polymer aus modifiziertem EPR eine funktionelle Gruppe (eine Maleinsäureanhydrid-Gruppe) umfaßt, die eine hohe Affinität zu dem organophilen Ton hat, und daß diese funktionelle Gruppe in Wechselwirkung mit dem organophilen Ton tritt, so daß der organophile Ton (C18-Mt) in der aus dem Polymer, das die funktionelle Gruppe aufweist, gebildeten Micelle dispergiert ist.

### Beispiel 2

Der Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 2 wurde unter Verwendung von Butyl-Kautschuk (Marke: "Butyl 268"; Hersteller: Firma Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) als Polymer hergestellt, das keine funktionelle Gruppe aufweist.

600 g des Butyl-Kautschuks wurden zusammen mit 400 g des modifizierten EPR und 15 g des Produktes C18-Mt, das in Beispiel 1 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 120°C schmelzgeknnet. Der Gehalt an Maleinsäureanhydrid in dem Polymer betrug 0,04 mMol/g. Auf diesem Wege wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Dispersionszustand des C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise bewertet wie derjenige in Beispiel 1. Es wurde eine TEM-Photographie (Photographie mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop) aufgenommen, die in Fig. 7 gezeigt ist. Wie in dieser Photographie ersichtlich ist, bilden der Butyl-Kautschuk und der modifizierte EPR eine aus See und darin schwimmenden Inseln bestehende Struktur aufgrund der Tatsache, daß sie nicht miteinander verträglich sind. Das C18-Mt war

nur in den aus modifiziertem EPR bestehenden Inseln (Micellen) in der Größenordnung von Nanometern dispergiert (Fig. 2D). In der Photographie ist der modifizierte EPR in Form der schwarzen Teile wahrnehmbar.

## Beispiel 3

Der Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 3 wurde unter Verwendung von mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem PP und EPR als zwei Polymeren hergestellt, die miteinander nicht verträglich sind.

Als mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes PP wurde das Produkt PO1015 (Marke; Hersteller: Firma Exxon Co., Ltd.) verwendet, und dieses Produkt wird nachfolgend kurz als "modifiziertes PP" bezeichnet. Der Maleinsäureanhydrid-Gehalt in dem modifizierten PP betrug 0,02 mMol/g.

Außerdem wurde als EPR das Produkt V0131 verwendet, das von der Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd. hergestellt wird.

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs wurden 700 g des modifizierten PP und 300 g des EPR zusammen mit 35 g des Produktes C18-Mt, das in Beispiel 1 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise bewertet wie derjenige von Beispiel 1. Als Ergebnis bildete der Harz-Verbundstoff eine inkompatibilisierte Matrix **82**, wie dies in Fig. 2B gezeigt ist. Das modifizierte PP bildete eine Matrix **821**, und der EPR bildete eine Micelle **822**. Das Produkt C18-Mt als der organophile Ton **3** war nur in dem modifizierten PP, das die Matrix **821** bildete, in der Größenordnung von Nanometern dispergiert.

## Beispiel 4

Der Harz-Verbundstoff von Beispiel 4 wurde unter Verwendung von modifiziertem PP und modifiziertem EPR als zwei Polymeren hergestellt, die nicht miteinander verträglich sind.

Als modifiziertes PP wurde das modifizierte PP (Marke "PO1015"; Hersteller: Firma Exxon Co., Ltd.) verwendet, das auch in Beispiel 3 verwendet worden war. Als modifizierter EPR wurde der modifizierte EPR (Marke "Toughmer MPO610"; Hersteller: Firma Mitsui Petrochemical Co., Ltd.) verwendet, der in Beispiel 1 verwendet worden war. Der Gehalt an Maleinsäureanhydrid in dem modifizierten PP betrug 0,02 mMol/g, während derjenige in dem modifizierten EPR 0,04 mMol/g betrug.

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs wurden 700 g des modifizierten PP und 300 g des modifizierten EPR zusammen mit 35 g des Produktes C18-Mt, das in Beispiel 1 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde auf dieselbe Art und Weise bewertet wie in Beispiel 1. Als Ergebnis bildeten zwei Arten von Polymeren, die aus dem modifizierten PP und dem modifizierten EPR bestanden, eine inkompatibilisierte Matrix, wie dies in Fig. 2C gezeigt ist. Das modifizierte PP bildete eine Matrix **821**, und der EPR bildete eine Micelle **822**. C18-Mt als organophiler Ton **3** war sowohl in der Phase des modifizierten PP als Matrix **821** als auch in der Phase des modifizierten EPR als Micelle **822** in der Größenordnung von Nanometern dispergiert.

## Beispiel 5

Der Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 5 wurde hergestellt unter Verwendung von Polystyrol und einem Copolymer aus Styrol als verträglichem bzw. kompatiblen Polymer.

Als Polystyrol, das ein Polymer ist, das keine funktionelle Gruppe aufweist, wurde das Produkt mit der Marke "Toupolene" verwendet, das von der Firma Mitsui Toatsu Co., Ltd. hergestellt wird. Als Styrol-Copolymer wurde ein Styrol-Vinylloxazolin-Copolymer verwendet (Marke "Epocross RPS-1005"; Hersteller: Firma Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.). Der Gehalt an Oxazolin (funktionelle Gruppe) in dem Styrol-Copolymer betrug 5 Gew.-%.

Außerdem wurde als organophiler Ton ein Montmorillonit verwendet, der durch Verwendung von Trimethylstearylamin als organischem Mittel organophil gemacht worden war. Das Herstellungsverfahren des Harz-Verbundstoffs ist wie folgt:

Na-Montmorillonit (Marke: "Kunipia F"; Hersteller: Firma Kunimine Kogyo Co., Ltd.) wurde als Tonmineral mit Schichtenstruktur hergestellt. 80 g Na-Mononorillonit wurden in 5000 ml Wasser dispergiert, das bei 80°C gehalten wurde. 36,8 g Trimethylstearylammmoniumchlorid wurden in 2000 ml Wasser bei 80°C gelöst, und die resultierende Lösung wurde der Na-Montmorillonit-Dispersionsflüssigkeit zugesetzt. Der hergestellte Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und wurde dreimal mit bei 80°C gehaltenem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Niederschlag gefriergetrocknet. Auf diesem Wege wurde der Montmorillonit durch Trimethylstearylammmonium-Ionen organophil gemacht, und es wurde ein organophiler Montmorillonit als organophiler Ton erhalten. Das erhaltene Material wird nachfolgend kurz als "C18TM-Mt" bezeichnet. Der Gehalt an anorganischer Substanz (ermittelt als Glührückstand) in dem organophilen Montmorillonit betrug 66 Gew.-%. Der Zwischenschicht-Abstand in dem Material C18TM-Mt betrug gemäß Röntgenbeugung 22 Å (2,2 nm).

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel wurden 600 g des Polystyrols und 400 g des Styrol-Copolymers zusammen mit dem Material C18TM-Mt mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18TM-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise bewertet wie derjenige von Beispiel 1. Als Ergebnis wurde gefunden, daß die beiden Arten der Polymere **100** und **101**, die aus dem Polystyrol und dem Styrol-Copolymer gebildet wurden, miteinander verträglich waren und eine kompatibilisierte Matrix **81** bildeten, wie sie in Fig. 1 gezeigt ist. C18TM-Mt als organophiler Ton **3** war in der kompatibilisierten Matrix **81** in der Größenordnung von Nanometern dispergiert.

## Beispiel 6

Der Harz-Verbundstoff von Beispiel 6 wurde unter Verwendung von PPO und einem Styrol-Copolymer als miteinander verträglichen Polymeren hergestellt.

Als PPO wurde das Material PPO534 verwendet, das von der Firma GE Co., Ltd. hergestellt wird. Als Styrol-Copolymer wurde das Styrol-Vinylloxazolin-Copolymer verwendet (Marke "Epocross RPS-1005", das eine Oxazolin-Gruppe (eine funktionelle Gruppe) in einer Menge von 5 Gew.-% aufweist; Hersteller: Firma Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.).

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel wurden 850 g des PPO und 150 g des Styrol-Copo-

lymers zusammen mit 35 g des Produktes C18TM-Mt. wie es in Beispiel 5 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 250°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18TM-Mt-Produktes in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise wie derjenige von Beispiel 1 bewertet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß das PPO und das Styrol-Copolymer miteinander verträglich waren und eine kompatibilisierte Matrix **81** bildeten, wie sie in Fig. 1 gezeigt ist. C18TM-Mt als organophiler Ton **3** war in der kompatibilisierten Matrix **81** in der Größenordnung von Nanometern dispergiert.

#### Vergleichsbeispiel 1

Der Harz-Verbundstoff von Vergleichsbeispiel 1 wurde unter Verwendung von zwei Polymeren hergestellt, von denen keines funktionelle Gruppen aufweist.

Die beiden Polymere waren Homo PP (Marke "MA2"; Hersteller: Firma Mitsubishi Chemical Co., Ltd.) und EPR (Marke "V0131"; Hersteller: Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd.).

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel wurden 700 g des Produktes Homo PP und 300 g des EPR zusammen mit 35 g des Produktes C18-Mt, wie es in Beispiel 1 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise wie derjenige von Beispiel 1 bewertet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Produkt Homo PP und das Produkt EPR eine nicht miteinander verträgliche Matrix bildeten. C18-Mt wurde nicht fein in der inkompatibilisierten Matrix dispergiert. Außerdem war weder Homo PP noch EPR zwischen Schichten des C18-Mt-Produktes eingelagert.

#### Beispiel 7

Der Harz-Verbundstoff gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Fig. 3, 4A bis 4C, 6 und 8 erklärt.

Wie in Fig. 3 gezeigt, umfaßt der Harz-Verbundstoff **5** gemäß diesem Beispiel einen organophilen Ton **3**, der in einem Copolymer **1** dispergiert ist, das eine funktionelle Gruppe **10** aufweist.

Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt, ist das Copolymer ein Copolymer aus einem funktionalen Monomer **11** bzw. einem eine funktionelle Gruppe aufweisenden Monomer **11**, das eine funktionelle Gruppe **10** aufweist, und einem Monomer **12**, das mit dem funktionalen Monomer **11** copolymerisierbar ist. Das funktionale bzw. funktionelle Gruppen aufweisende Monomer **11** und das Monomer **12** sind in dem Copolymer regelmäßig oder unregelmäßig verteilt. Wie in Fig. 6 gezeigt, ist der organophile Ton **3** ein Ton, in dem organische Onium-Ionen **6** über ionische Bindungen mit den Schichten des Tons **7** verbunden sind, die eine hydrophile Oberfläche aufweisen.

Wie in Fig. 8 gezeigt, wurde ein Harz-Verbundstoff erhalten durch ein Verfahren, in dem das Copolymer **1**, das die funktionellen Gruppen aufweist, und der organophile Ton **3** unter Anwendung einer Scherkraft schmelzgeknetet wurden, so daß das Copolymer **1** und der organophile Ton **3** zu einem Verbundstoff verarbeitet werden.

#### (1) Herstellung eines organophilen Tons

Na-Montmorillonit (Marke "Kunipia F"; Hersteller: Firma Kunimine Kogyo Co., Ltd.) wurde als Schichtenstruktur-Tonmineral hergestellt. 80 g Na-Montmorillonit

wurden in 5000 ml Wasser dispergiert, das bei 80°C gehalten wurde. Eine Lösung, die durch Auflösen von 28,5 g Stearylamin und 11 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in 2000 ml Wasser bei 80°C hergestellt worden war, wurde dieser Na-Montmorillonit-Dispersionsflüssigkeit zugesetzt. Der hergestellte Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und wurde dreimal mit Wasser gewaschen, das bei 80°C gehalten wurde. Anschließend wurde der Niederschlag gefriergetrocknet. Auf diesem Wege wurde der Montmorillonit mit Stearylammmonium-Ionen organophil gemacht, und es wurde ein organophiler Montmorillonit als organophiler Ton erhalten. Das erhaltene Produkt wird nachfolgend als C18-Mt bezeichnet. Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem organischen Montmorillonit betrug 68 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand. Der Zwischenschicht-Abstand in dem Produkt C18-Mt betrug gemäß Röntgenbeugung 22 Å (2,2 nm).

#### (2) Herstellung eines Harz-Verbundstoffs

Ein Ethylen-Methylmethacrylat-Copolymer, d. h. das Produkt "Acryft 306-1", Hersteller: Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd., wurde als Copolymer verwendet. Dieses Copolymer wird nachfolgend als "Acryft" bezeichnet. Der Gehalt an Methylmethacrylat in dem Produkt Acryft betrug 2 Mol-%.

Als nächstes wurden 1500 g Acryft und 120 g C18-Mt geschmolzen und unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C geknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff gemäß diesem Beispiel erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

#### Dispersionszustand des Tons

Der Harz-Verbundstoff von Beispiel 7 wurde zu einem Gegenstand spritzgeformt. Ein Teststück zur Untersuchung wurde aus dem Gegenstand herausgeschnitten. Der Dispersionszustand des Tons in diesem Teststück wurde durch visuelle Beobachtung, Betrachten durch ein optisches Mikroskop und Betrachten durch ein Elektronenmikroskop untersucht.

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels wurde spritzgeformt und so ein Teststück erhalten. Das so erhaltene Teststück wurde einem Zugfestigkeits-Test bei 25°C unterzogen, und der Dehnungsmodul wurde gemessen. Die Kopf-Geschwindigkeit zum Zeitpunkt der Messung wurde auf 10 mm/min festgesetzt.

Gemäß den Ergebnissen der Messung war der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels um das 1,7fache höher als derjenige von Acryft.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels wurde unter Erhalt eines Teststücks spritzgeformt. Anschließend wurde das so hergestellte Teststück der Messung der dynamischen Viskoelastizität unterworfen und so der Wert des dynamischen Elastizitätsmoduls erhalten. Die für die Messung angewendete Frequenz war 10 Hz, und die Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde, war 30°C.

Entsprechend den Ergebnissen der Messung war der Wert des dynamischen Elastizitätsmoduls des Harz-Verbunds-

tofts dieses Beispiels um das 1,9fache höher als derjenige von Acryft.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels wurde mittels einer Heißpresse zu einem 0,5 mm dicken Blatt geformt. Dieses Blatt wurde der Messung der Gasdurchlässigkeit unter Verwendung von Stickstoffgas unterzogen und so der Gasdurchlaß-Koeffizient erhalten.

Gemäß den Ergebnissen der Messung war der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel um das 0,54fache kleiner als der von Acryft, was die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften anzeigt.

#### Beispiel 8

In dem Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 8 wird ein Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer als Copolymer verwendet.

Für die Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel wurde ein Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer (Produkt "Nuclele N0200H", Hersteller: Firma DuPont-Mitsui Chemical Co., Ltd.) verwendet. Dieses Copolymer wird nachfolgend als "Nuclele" bezeichnet. Der Gehalt an Methacrylsäure in dem Produkt Nuclele betrug 0,8 Mol-%.

Als nächstes wurden 1500 g Nuclele und 120 g C18-Mt mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff gemäß diesem Beispiel erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, gemessen als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden auf dieselbe Weise bestimmt wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,7fachen des Dehnungsmoduls von Nuclele.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels betrug das 2,0fache dessen von Nuclele.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels war um das 0,52fache geringer als derjenige von Nuclele, was die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften zeigt.

#### Beispiel 9

Der Harz-Verbundstoff von Beispiel 9 macht Gebrauch von einem Styrol-Vinyloxazolin-Copolymer und von Montmorillonit, der in eine organische Substanz durch Zusatz von Trimethylstearylamin überführt worden war, als organophilem Ton.

Zuerst wurde zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs

dieses Beispiels Montmorillonit mit Trimethylstearylamin als organischer Substanz auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung des oben beschriebenen Produktes C18-Mt modifiziert. Der so erhaltene organophile Montmorillonit wird nachfolgend als "C18TM-Mt" bezeichnet.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Produkt C18TM-Mt betrug 66 Gew.-%, gemessen als Glührückstand. Der Zwischenschicht-Abstand, bestimmt durch Röntgenbeugung, des Produktes C18TM-Mt betrug 22 Å (2,2 nm).

Als nächstes wurde zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels ein Styrol-Vinyloxazolin-Copolymer (das Produkt "Epocross RPS"; Hersteller: Firma Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.) als Copolymer ausgewählt. Dieses Copolymer wird nachfolgend als "Epocross" bezeichnet. Der Gehalt an Oxazolin in dem Produkt Epocross betrug 5 Mol-%.

1500 g Epocross und 120 g C18TM-Mt wurden mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, gemessen als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden auf dieselbe Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,5fachen des Dehnungsmoduls von Epocross.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte einen Wert des 1,55fachen des Wertes von Epocross.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 0,6fachen des Gasdurchlaß-Koeffizienten von Epocross. Dies zeigt die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften an.

#### Beispiel 10

In dem Harz-Verbundstoff des Beispiels 10 wird ein Styrol-Methacrylsäure-Copolymer als Copolymer verwendet.

Zuerst wurden 100 g Styrol, 0,033 g Methacrylsäure und 0,5 g BPO (Benzoylperoxid) in Benzol (als Lösungsmittel) gelöst und die resultierende Lösung wurde 3 h lang bei 80°C gehalten. Das Lösungsmittel Benzol wurde entfernt, und das Styrol-Methacrylsäure-Copolymer wurde erhalten. Dieses Copolymer wird nachfolgend bezeichnet als "SMCPa". Der Gehalt an Methacrylsäure als dem funktionelle Gruppen aufweisenden Monomer in dem Produkt SMCPa betrug 0,05 Mol-%.

1500 g SMCPa und 120 g C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden auf dieselbe Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,6fachen dessen von SMCPa.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,6fachen dessen von SMCPa.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 0,58fachen dessen von SMCPa. Dies zeigt die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften an.

#### Beispiel 11

In dem Harz-Verbundstoff von Beispiel 11 wird ein Styrol-Methacrylsäure-Copolymer als funktionelle Gruppen aufweisendes Monomer bzw. funktionales Monomer verwendet, das 0,5 Mol-% Methacrylsäure enthält.

Zuerst wurden 100 g Styrol, 0,33 g Methacrylsäure und 0,5 g BPO (Benzoylperoxid) in Benzol (als Lösungsmittel) gelöst, und die resultierende Lösung wurde für 3 h bei 80°C gehalten. Anschließend wurde Benzol als Lösungsmittel entfernt, und es wurde das Styrol-Methacrylsäure-Copolymer erhalten. Dieses Copolymer wird nachfolgend bezeichnet als "SMCPb". Der Gehalt an Methacrylsäure als dem eine funktionelle Gruppe aufweisenden Monomer in SMCPb betrug 0,5 Mol-%.

1500 g SMCPb und 120 g des Produktes C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden in derselben Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,6fachen dessen von SMCPb.

#### Dynamische Viskoclastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,6fachen dessen

von SMCPb.

#### Gassperr-Eigenschaften

5 Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte einen Wert des 0,55fachen dessen von SMCPb; dies zeigt die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften an.

#### 10 Vergleichsbeispiel 2

Der Harz-Verbundstoff von Vergleichsbeispiel 2 macht Gebrauch von Polypropylen (Produkt "MA2"; Hersteller: Firma Mitsubishi Chemical Co., Ltd.; nachfolgend bezeichnet als "MA") als Polymer.

15 1500 g MA und 110 g C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Vergleichsbeispiels erhalten.

20 Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 4,8 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden in derselben Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton (C18-Mt) in Form von Teilchen in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels dispergiert war, die Größen im Bereich von 10 µm bis 1 mm hatten. Es trat nahezu keine Änderung des Zwischenschicht-Abstands des Tons ein.

#### Zugfestigkeits-Test

35 Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Vergleichsbeispiels hatte einen Wert des 1,06fachen dessen von MA. So war der verstärkende Effekt des Tons auf den Verbundstoff nur gering.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte einen Wert des 1,2fachen dessen von MA.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs des Beispiels hatte den Wert des 1,01fachen dessen von MA, was die Verschlechterung der Gassperr-Eigenschaften anzeigt.

Die obigen Ergebnisse zeigen an, daß das Polypropylen, das keine funktionellen Gruppen aufweist, nicht zwischen die Tonschichten eingelagert wird und daher der Ton nicht fein dispergiert wird. Die Ergebnisse zeigen außerdem, daß ein verstärkender Effekt des Tons auf das Verbundmaterial und ein die Gassperr-Eigenschaften verbessernder Effekt des Tons kaum wahrgenommen werden können.

#### 60 Vergleichsbeispiel 3

Der Harz-Verbundstoff von Vergleichsbeispiel 3 macht Gebrauch von einem Ethylen-Propylen-Kautschuk (Produkt: "Esprene" VO131; Hersteller: Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd.; nachfolgend bezeichnet als "Esprene") als Polymer.

65 1500 g Esprene und 110 g C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelz-

geknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz im Harz-Verbundstoff betrug 4,8 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden in derselben Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in Form von Teilchen in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels dispergiert war, die Größen im Bereich von 10 µm bis 1 mm hatten. Nahezu keine Änderung trat im Zwischenschicht-Abstand des Tons auf.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,04fachen dessen von Esprene. So war der verstärkende Effekt des Tons auf den Verbundstoff nur gering.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,08fachen dessen von Esprene.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,02fachen dessen von Esprene; dies zeigt die Verschlechterung der Gassperr-Eigenschaften an.

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß das Polypropylen, das keine funktionelle Gruppe aufweist, nicht zwischen die Tonschichten eingelagert wird und daher der Ton nicht fein dispergiert wird. Die Ergebnisse zeigen auch, daß der verstärkende Effekt des Tons auf den Verbundstoff und ein die Gassperr-Eigenschaften verbessernder Effekt des Tons kaum wahrgenommen werden können.

#### Vergleichsbeispiel 4

Der Harz-Verbundstoff von Vergleichsbeispiel 4 macht Gebrauch von einem Polymethylmethacrylat (Produkt "Parapet G"; Hersteller: Firma Kuraray Co., Ltd.; nachfolgend bezeichnet als "PMMA") als Polymer.

1500 g PMMA und 110 g des Produktes C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 220°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff war 5,0 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden in derselben Weise wie in Beispiel 7 bewertet.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton (C18-Mt) in Form von Teilchen in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels dispergiert war, die Größen im Bereich von 1 µm bis 10 µm hatten.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,03fachen dessen von PMMA.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,07fachen dessen von PMMA.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,05fachen dessen von PMMA, was die Verschlechterung der Gassperr-Eigenschaften anzeigt.

#### Patentansprüche

1. Harz-Verbundstoff, umfassend einen organophilen Ton und ein Polymer, worin
  - (a) das Polymer zwei oder mehrere Polymere umfaßt, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe aufweist; oder
  - (b) das Polymer ein Copolymer umfaßt, das eine funktionelle Gruppe aufweist.
2. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 1, worin das Polymer zwei oder mehrere Polymere umfaßt, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe aufweist.
3. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin die zwei oder mehreren Polymere miteinander verträglich sind.
4. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die zwei oder mehreren Polymere hinsichtlich der Struktur der Hauptkette identisch oder ähnlich sind.
5. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 4, worin die Kombination der zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus Polyethylen und modifiziertem Polyethylen, eine Kombination aus Polypropylen und modifiziertem Polypropylen oder eine Kombination aus einem Ethylen-Propylen-Kautschuk und einem modifizierten Ethylen-Propylen-Kautschuk umfaßt.
6. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die zwei oder mehreren Polymere dasselbe Strukturelement gemeinsam haben.
7. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 6, worin die Kombination der zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und Polyethylen oder eine Kombination aus einem Ethylen-Methylacrylat-Copolymer und Polyethylen umfaßt.
8. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Kombination der zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus Polyphenylenoxid und Polystyrol, eine Kombination aus Polystyrol und Polyvinylmethylether, eine Kombination aus Polyvinylchlorid und Polycaprolacton, eine Kombination aus Polymethylmethacrylat und Polyvinylidenfluorid oder eine Kombination aus einem Polycarbonat und einem Methylmethacrylat umfaßt.
9. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin die zwei oder mehreren Polymere miteinander unverträglich sind.
10. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 9, worin das Matrix-Polymer unter den zwei oder mehreren Polymeren eine funktionelle Gruppe aufweist.
11. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 9 oder Anspruch 10, worin die zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus modifiziertem Polypropylen und Ethylen-Propylen-Kautschuk umfassen.
12. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 9, worin sowohl das Matrix-Polymer als auch das Micellen-Poly-



mer unter den zwei oder mehreren Polymeren eine funktionelle Gruppe aufweisen.

13. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 12, worin die zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus modifiziertem Polypropylen und modifiziertem Ethylen-Propylen-Kautschuk umfassen.

14. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 9, worin das Micellen-Polymer unter den zwei oder mehreren Polymeren eine funktionelle Gruppe aufweist.

15. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 14, worin die Kombination aus den zwei oder mehreren Polymeren eine Kombination aus Homopolypropylen und modifiziertem Ethylen-Propylen-Kautschuk oder eine Kombination aus Butyl-Kautschuk und modifiziertem Ethylen-Propylen-Kautschuk umfaßt.

16. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin das Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, ein Copolymer ist, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

17. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 16, worin das Copolymer ein statistisches Copolymer ist, in dem die funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere statistisch in dem Copolymer verteilt sind, ein alternierendes Copolymer ist, in dem ein funktionelle Gruppen aufweisendes Monomer und ein damit copolymerisierbares Monomer abwechselnd miteinander verbunden sind, oder ein Copolymer ist, in dem Sequenzen einer Mehrzahl der funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere verteilt sind.

18. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 17, worin die funktionelle Gruppe wenigstens eine funktionelle Gruppe umfaßt, die aus der Gruppe gewählt ist, die besteht aus: Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen, Imid-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatischen Ringen wie beispielsweise Benzol-Ringen, Pyridin-Ringen, Pyrrol-Ringen, Furan-Ringen und Thiophen-Ringen.

19. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin das Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, ein modifiziertes Polymer ist, das eine funktionelle Gruppe aufweist, die in das Polymer auf dem Weg der Modifikation eingeführt wurde.

20. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 19, worin die Menge der funktionellen Gruppe, die in das Polymer eingeführt werden soll, bei 0,001 bis 1 mMol/g liegt.

21. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 19, worin das Polymer, das einer Modifikation unterworfen wird, wenigstens ein Polymer ist, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polypenten, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Buten-Copolymere, Polybutadien, Polyisopren, hydriertes Polybutadien, hydriertes Polyisopren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Ethylen-Buten-Dien-Copolymere, Butyl-Kautschuk, Polystyrol, Styrol-Butadien-Copolymere, Copolymere aus Styrol und hydriertem Butadien, Polyamide, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Polyphenylenether, Polyphenylensulfide, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyarylate, Polymethylpenten, Polyphthalamid, Polycyethernitril, Polybenzimidazol, Polycarbodiimid, Polytetrafluorethylen, Fluor-Harze, Polyamidimide, Polyetherimide, Flüssigkristall-Polymere, Epoxy-Harze, Melamin-Harze, Harnstoff-Harze, Diallylphthalat-

Harze, Phenol-Harze, Polysilane, Polysiloxane, Silicon-Harze und Urethan-Harze.

22. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Polymers im Bereich von 5000 bis 10 000 000 liegt.

23. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 1, worin das Polymer ein Copolymer umfaßt, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

24. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 23, worin das Copolymer ein statistisches Copolymer ist, in dem die funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere statistisch in dem Copolymer verteilt sind, ein alternierendes Copolymer ist, in dem ein funktionelle Gruppen aufweisendes Monomer und ein damit copolymerisierbares Monomer abwechselnd miteinander verbunden sind, oder ein Copolymer ist, in dem Sequenzen einer Mehrzahl der funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere verteilt sind.

25. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 23, worin die funktionelle Gruppe, die eingelagert werden kann, wenigstens eine funktionelle Gruppe ist, die gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen, Imid-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatischen Ringen wie beispielsweise Benzol-Ringen, Pyridin-Ringen, Pyrrol-Ringen, Furan-Ringen und Thiophen-Ringen.

26. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 23, worin die funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere wenigstens ein Monomer sind, das aus der Gruppe gewählt ist, die besteht aus: Acryl-Monomeren, Acrylamiden, Verbindungen, die ein ungesättigtes Kohlenstoffatom aufweisen, und Monomeren, die aromatische Ringe aufweisen, wobei die Acryl-Monomere Methyl-(meth)acrylat, Ethyl-(meth)acrylat oder Propyl-(meth)acrylat sind, die Acryl-Amide (Meth-) Acrylamid, Methyl-(meth)acrylamid oder Ethyl-(meth)acrylamid sind, die Verbindungen, die ein ungesättigtes Kohlenstoffatom aufweisen (Meth-) Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder Maleimid sind, und die Monomere, die aromatische Ringe wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe oder Thiophen-Ringe aufweisen, Styrol, Vinylpyridin oder Vinylthiophen sind.

27. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 24, worin der Gehalt an dem funktionelle Gruppen aufweisenden Monomer in dem Copolymer 0,01 bis 50 Mol-% beträgt.

28. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 27, worin der organophile Ton gebildet wird durch eine Ionenbindung zwischen organischen Onium-Ionen und der Oberfläche des Tons.

29. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 28, worin das organische Onium-Ion sechs oder mehr Kohlenstoffatome umfaßt.

30. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 28 oder Anspruch 29, worin das organische Onium-Ion wenigstens ein Onium-Ion ist, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus:

Hexylammonium-Ionen, Octylammonium-Ionen, 2-Ethylhexylammonium-Ionen, Dodecylammonium-Ionen, Laurylammonium-Ionen, Hexadecylammonium-Ionen, Octadecylammonium-Ionen (Stearylammmonium-Ionen), Dioctyldimethylammonium-Ionen,

Triocetylammmonium-Ionen, Distearyl dimethylammmonium-Ionen, Stearyltrimethylammmonium-Ionen und Laurat-Ammonium-Ionen.

31. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 28 bis 30, worin die Kation-Austauschkapazität des Tons 50 bis 200 Milliäquivalente pro 100 g Ton beträgt.

32. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 28 bis 31, worin der Ton wenigstens ein Ton ist, der gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Montmorillonit, Saponit, Hectorit, Beidellit, Stibensit, Nontronit, Vermiculit, Halloysit und Glimmer.

33. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 28 bis 32, worin die zu verwendende Menge des organischen Onium-Ions 0,3 bis 3 Äquivalente der Ionen-Austauschkapazität des Tons ist.

34. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 33, worin die Zusatzmenge des organophilen Tons 0,01 bis 200 Gew.-Teile beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge von 100 Gewichtsteilen der zwei oder mehreren Polymere.

35. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 34, worin der organophile Ton in Form von Teilchen dispergiert ist, die Größen von 1  $\mu\text{m}$  oder weniger aufweisen.

36. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 35, worin der organophile Ton eine Schichtenstruktur mit einem Zwischenschicht-Abstand aufweist, der gegenüber dem ursprünglichen Zwischenschicht-Abstand um 10 Å (1 nm) oder mehr aufgeweitet ist.

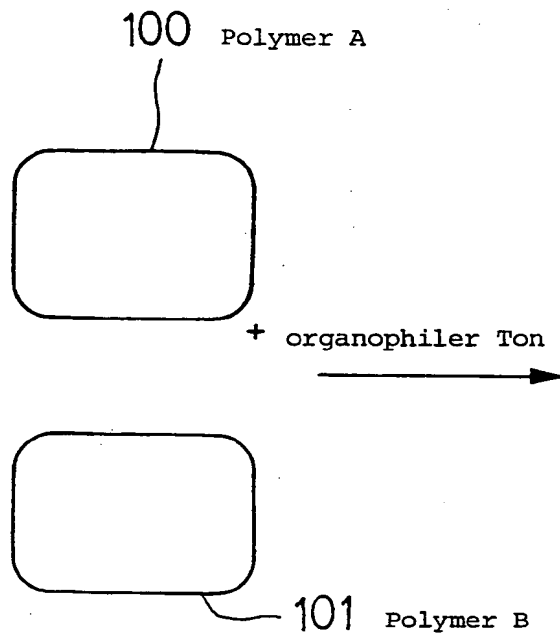
37. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 36, worin der organophile Ton in Form einer Monoschicht dispergiert ist.

---

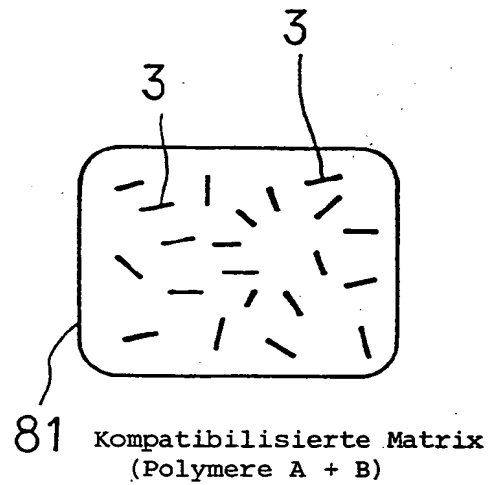
Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

---

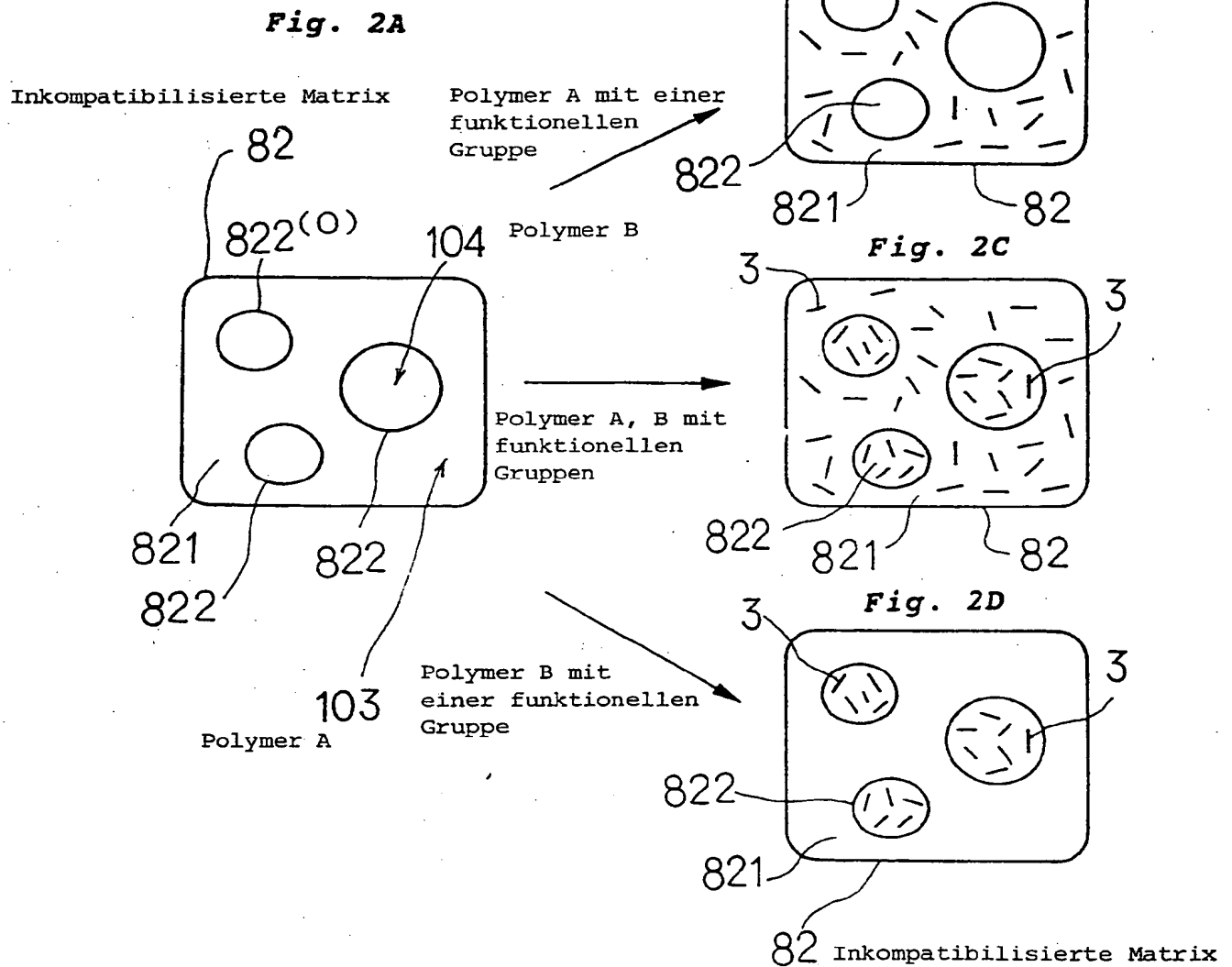
- Leerseite -



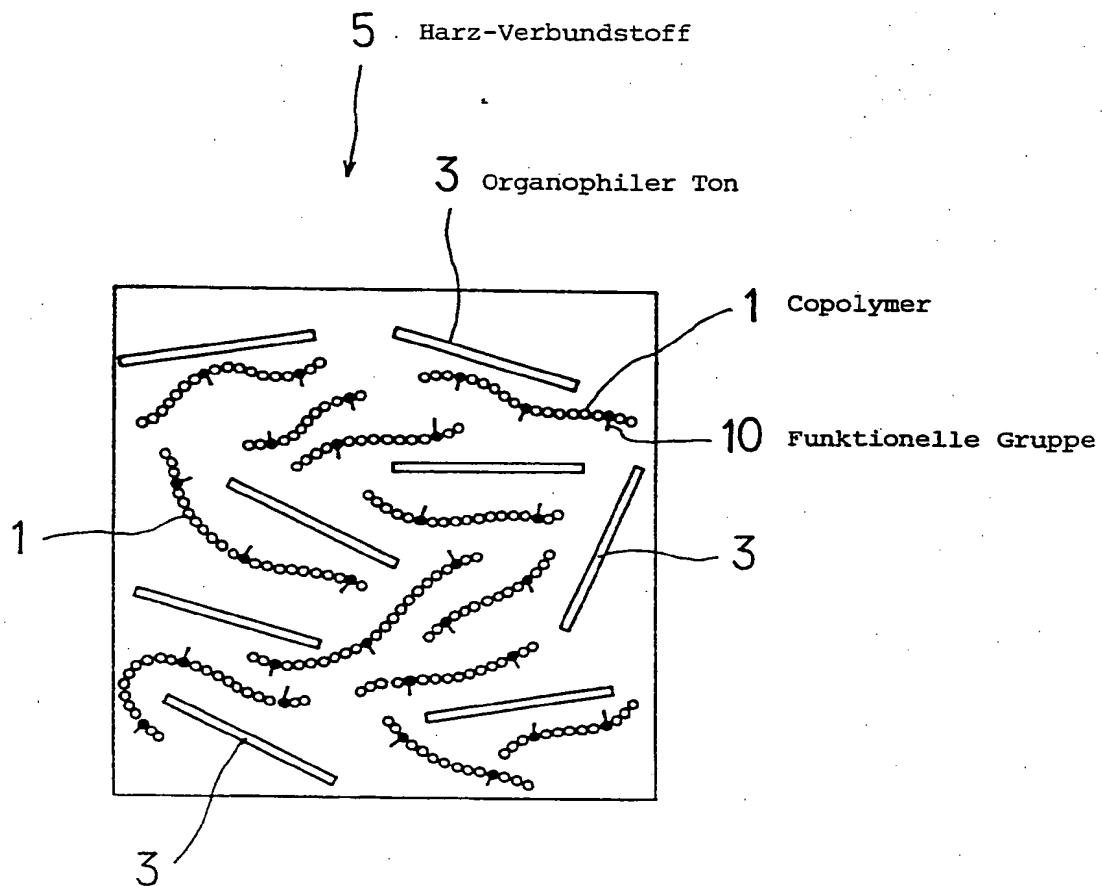
**Fig. 1A**



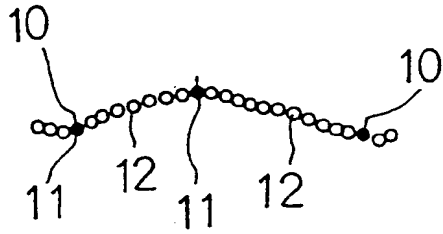
**Fig. 1B**



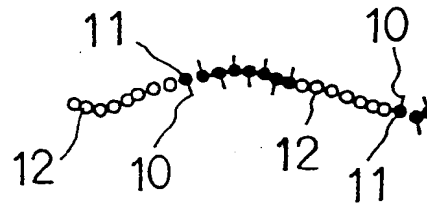
**Fig. 3**



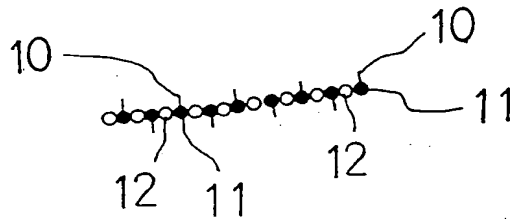
**Fig. 4A**



**Fig. 4B**



**Fig. 4C**



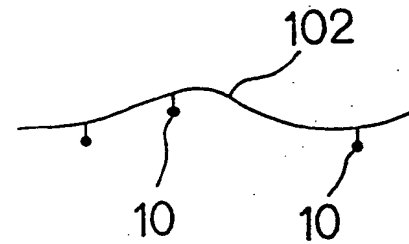


**Fig. 5A**

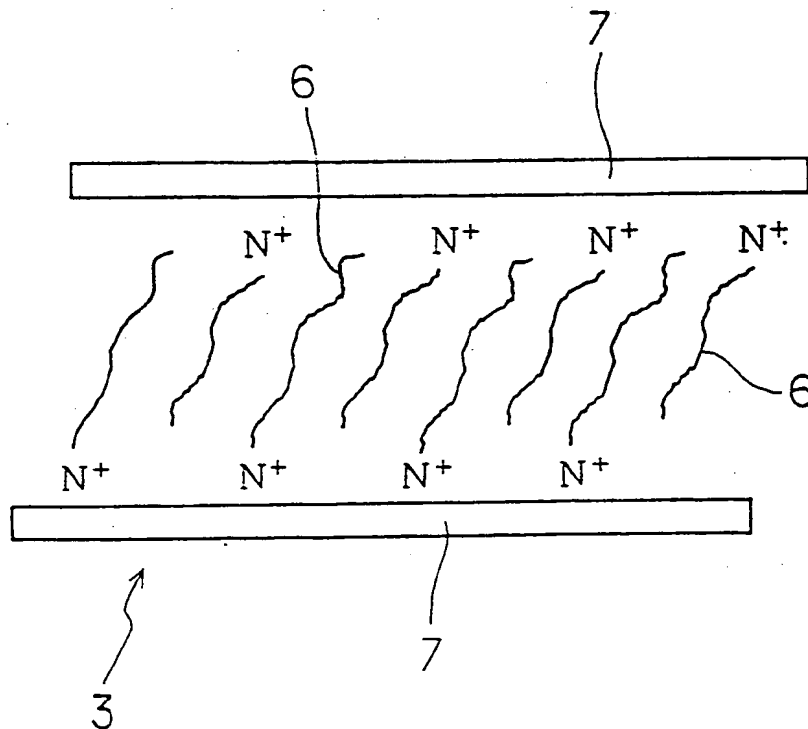


Modifizierung →

**Fig. 5B**



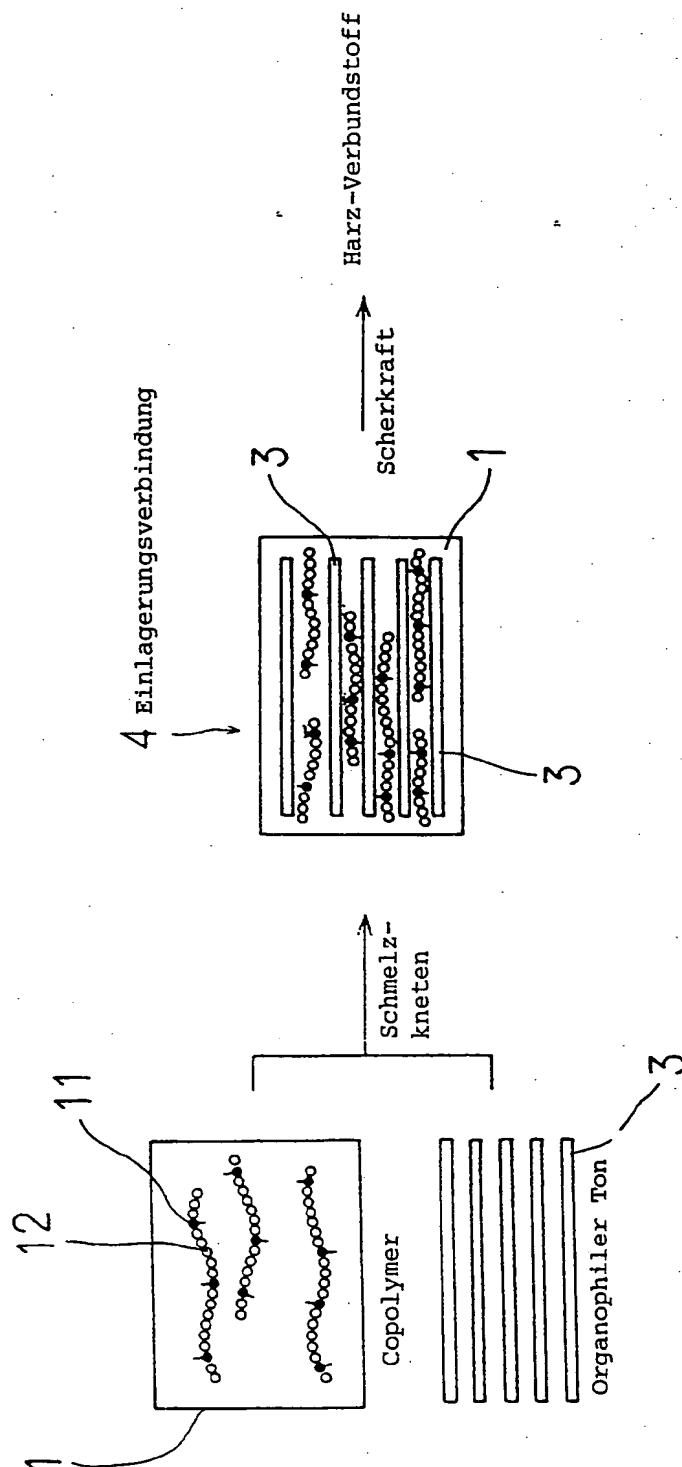
**Fig. 6**



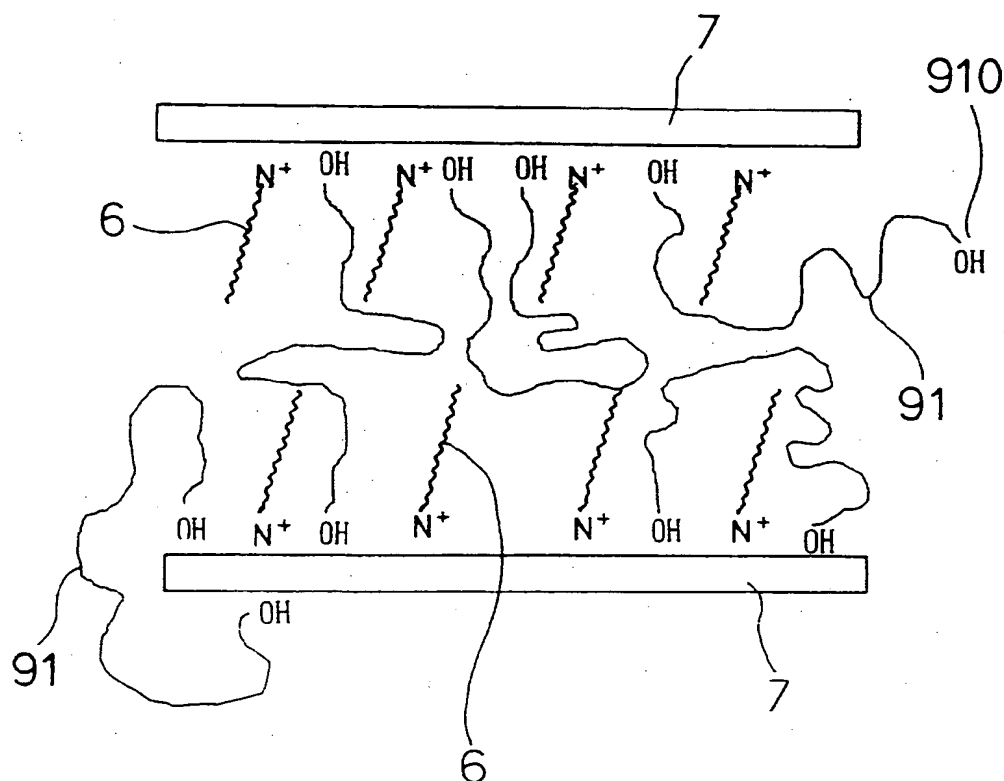
**Fig. 7**



**Fig. 8**



**Fig. 9**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**